1929 · NEUE FOLGE · BAND 122 · HEFT 10—12

AUG 14 192

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Juli 1929

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé und K. Fehrenbach: Über Amino-Abkömmlinge von Thio- und Furodiazolen-1,3,4 289

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Finnland.

G. Komppa: Untersuchungen in der Thionaphthengruppe . . . 319

W. Treff und H. Wittrisch: Über deutsches, ätherisches Gartennelkenextraktöl 332

Mitteilung aus den Laboratorien für technische und für theoretische Chemie der Universität Genf.

P. Ferrero und M. Fehlmann: Chlorierung von Naphthalin in Lösung 340

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium in Heidelberg.

R. Stollé und W. Reichert: Über die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesium-halogenverbindungen auf Azodibenzoyl und Benzoylazobenzol. (Ein neues Verfahren zur Einführung eines Alkyl- oder Arylrestes in Hydrazin und Phenylhydrazin) . . . 344

H. Mark: Zur Frage der Atommodelle aromatischer Körper 349

Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff) . 350

Autorenregister 351

Sachregister 354

Formelregister 361

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

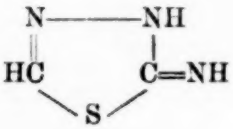
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über Amino-Abkömmlinge von Thio- und Furodiazolen-1,3,4

Von **R. Stollé** und **K. Fehrenbach**[1])

(Eingegangen am 17. April 1929)

Die von M. Freund und C. Meinecke[2]) erhaltenen, als Imino-thio-biazolin



und c-Methyl-imino-thiobiazolin

bezeichneten Verbindungen liefern in den neutralen wäßrigen Lösungen der Hydrochloride bei der Einwirkung der berechneten Menge Natriumnitrit Nitrosoverbindungen, für die die genannten Forscher keine Konstitutionsformeln angeben.

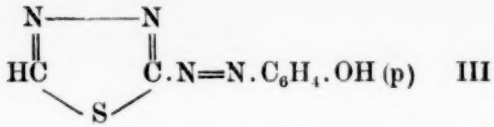
Diese Thiobiazoline reagieren nun in stark salzsaurer Lösung wie Amino-2-thio-diazole-1,3,4

I und II

denn wir erhielten daraus bei Einwirkung von salpetriger Säure kupplungsfähige Diazoniumchloridlösungen. Diese liefern mit Phenol [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-thiodiazol-1,3,4

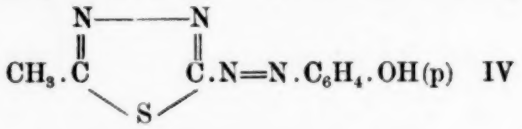
[1]) Vgl. K. Fehrenbach, Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

[2]) Ber. **29**, 2511 (1896).



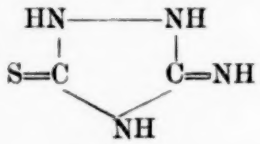
III

und [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-methyl-5-thiodiazol-1,3,4

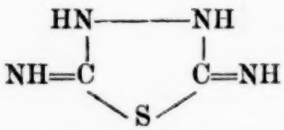


IV

Busch und Lotz[1]) haben das von Freund und Imgart[2]) bei der Einwirkung von konz. Salzsäure auf Hydrazo-dithiodicarbonamid erhaltene, als Imino-thiourazol



angesprochene Produkt als Thiobiazol-Abkömmling erkannt, ihm die Formel

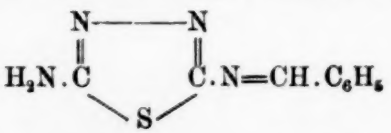


gegeben und es als Diimino-tetrahydro-thiobiazol bezeichnet.

Fromm[3]) faßt den gleichen Körper, den er durch Einwirkung von 3 prozent. Wasserstoffperoxyd auf Hydrazo-dithiodicarbonamid gewonnen hat, als Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4

V

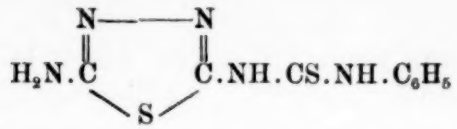
auf, obwohl er nur eine Monobenzalverbindung



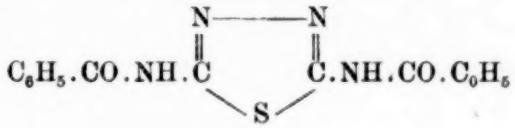
und ein Kondensationsprodukt nur mit einem Mol. Phenylsenföl

---

[1]) Dies. Journ. [2] **90**, 260 (1914).
[2]) Ber. **28**, 950 (1895).
[3]) Ann. Chem. **433**, 8 (1923).

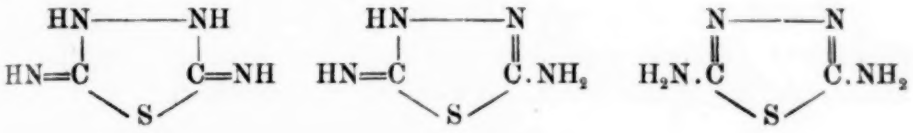


erhalten hat. Andererseits haben Freund und Imgart[1]) und Fromm[2]) zwei Acetylreste und letzterer auch zwei Benzoylreste einführen können; für dieses Produkt wird die Formel



gegeben.

Für den Grundkörper kommen eben die drei tautomeren Formen

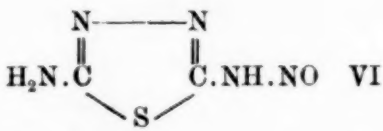


a) b) c)

Di-imino-2,5-tetrahydro-thiodiazol-1,3,4 (a)
Amino-2-imino-5-dihydro-4,5-thiodiazol-1,3,4 (b)
und Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (c)

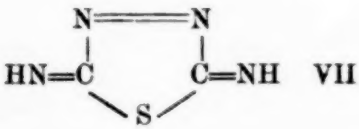
in Betracht; er scheint meist in der Form b) zu reagieren. Der Einfachheit der Bezeichnung wegen soll die Formel c) im weiteren den Abkömmlingen zugrunde gelegt werden.

Die Einwirkung von salpetriger Säure verläuft verschieden, je nachdem sie in essigsaurer oder stark salzsaurer Lösung erfolgt. Im ersteren Falle entsteht Nitrosamino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4



VI

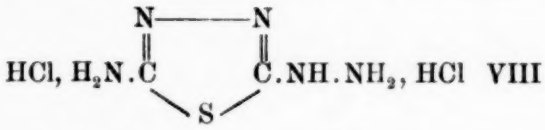
das identisch ist mit dem von Busch und Lotz[3]) irrtümlich als Azokörper



VII

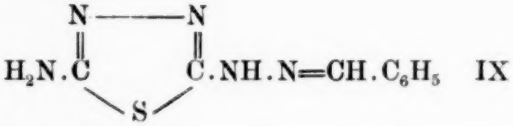
[1]) Ber. 28, 950 (1895).
[2]) A. a. O.
[3]) Dies. Journ. [2] 90, 261 (1914).

angesprochenen Einwirkungsprodukt von Amylnitrit auf das Hydrochlorid; denn auch das erstere liefert bei der Reduktion Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid



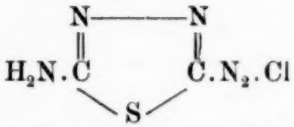
VIII

Dieses kondensiert sich mit Benzaldehyd zu Benzalhydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4

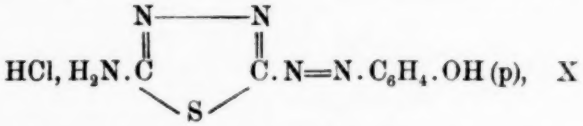


IX

Die Diazotierung von Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 in stark salzsaurer Lösung ergibt, indem nur eine Aminogruppe[1]) reagiert, Amino-5-thiodiazol-1,3,4-diazoniumchlorid-2

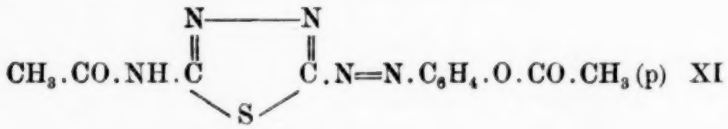


Letzteres kuppelt mit Phenol unter Bildung des Hydrochlorids von [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4



X

das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid [Acetoxy-4-phenyl-1-azo]-2-acetamino-5-thiodiazol-1,3,4



XI

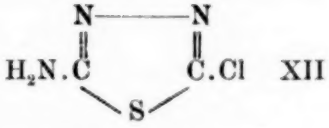
liefert.

---

[1]) Aus Guanazol (Diamino-2,5-triazol-1,2,4) läßt sich nach R. Stollé und W. Dietrich (Beiträge zur Kenntnis des Guanazols, Inaug.-Diss. Heidelberg 1927) unter Diazotierung beider Aminogruppen Triazol-1,2,4-bis -Diazoniumchlorid-3,5 gewinnen. — Thiele und Schleussner [Ann. Chem. **295**, 151 (1897)] haben für Diamino-phenyl-osotriazol nachgewiesen, daß auch bei der Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure nur eine Aminogruppe des Diamins diazotiert wird.

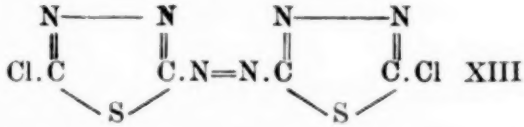
Die bei der Diazotierung von Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (Eintragen eines Gemisches von Diamino-thiodiazol und Natriumnitrit in starke kalte Salzsäure) gewonnene Diazoniumchloridlösung

liefert bei der Verkochung Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4



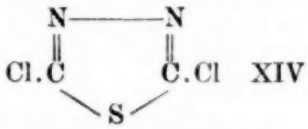
XII

(durch Oxydation mit Chlorkalk in Dichlor-2,2'-azo-5,5'-thiodiazol-1,3,4



XIII

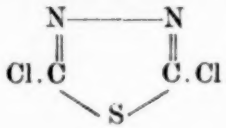
überführbar) neben wenig Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4



XIV

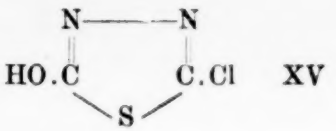
was wohl so zu erklären ist, daß schon bei der Diazotierung von Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 in geringer Menge Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 entsteht, das weiter diazotiert wird und Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4 bildet; vielleicht daß doch auch etwas bis-Diazoniumverbindung von vornherein gebildet wird.

Die Diazotierbarkeit von Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 ergibt sich aus der Fähigkeit der mit Salzsäure und Natriumnitrit erhaltenen Lösung, Farbstoffe zu bilden und beim Verkochen der ersteren Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4



zu liefern.

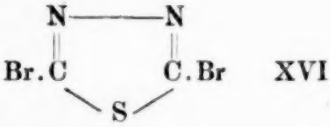
Unter etwas abgeänderten Bedingungen läßt sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die stark salzsaure Lösung von Diamino-2,5-thiodiazol auch Chlor-2-oxy-5-thiodiazol-1,3,4



XV

gewinnen.

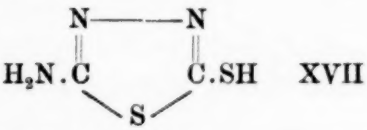
Dibrom-2,5-thiodiazol-1,3,4



XVI

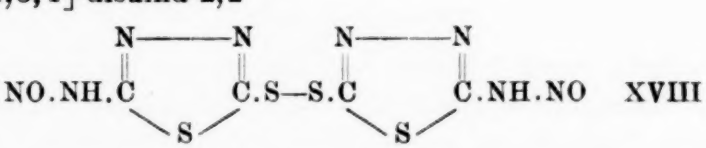
entsteht in der Kälte bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 in starker Bromwasserstoffsäure. In Dichlor- und Dibrom-2,5-thiodiazol-1,3,4 ist das Halogen fest gebunden, so daß mit alkoholischer Silbernitratlösung auch in der Hitze keine Umsetzung statthat.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Mercapto-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4



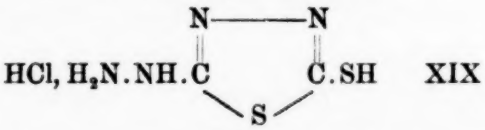
XVII

in verdünnt salzsaurer Lösung führt zu Bis-[nitrosamino-5,5′-thiodiazol-1,3,4]-disulfid-2,2′



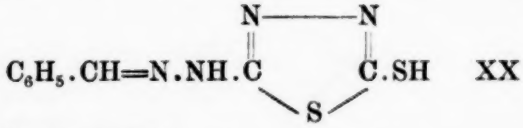
XVIII

Die Konstitution wurde durch Reduktion zu Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid



XIX

sichergestellt, das als Benzaldehydkondensationsprodukt

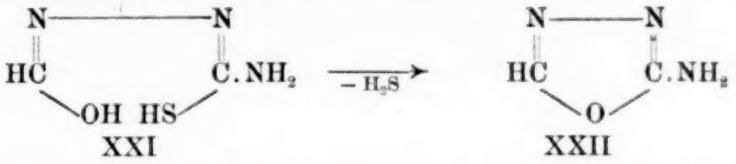


XX

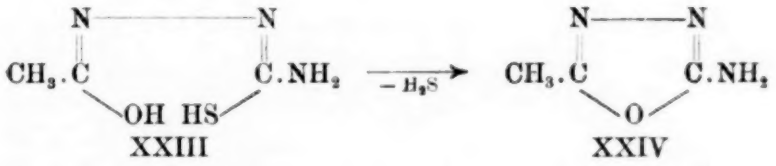
gekennzeichnet wurde.

Im Anschluß an die vorbeschriebenen Amino-thiodiazole wurden dann auch Amino-furodiazole untersucht. Es gelang,

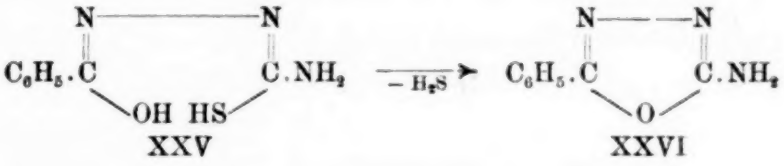
diese durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Thiosemicarbaziden mittels Bleioxyd zu erhalten.



XXI XXII

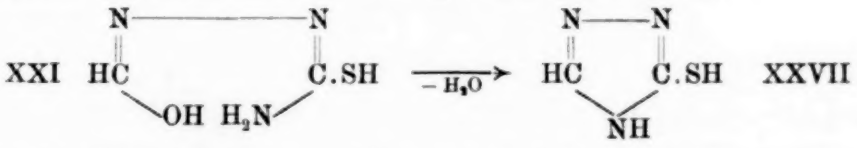


XXIII XXIV



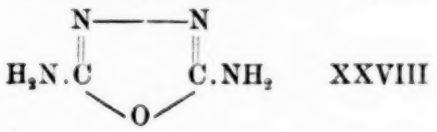
XXV XXVI

Beim Erhitzen von Formyl-thiosemicarbazid mit einer alkoholischen Aufschlämmung von Bleioxyd entsteht neben Amino-2-furodiazol-1,3,4 überwiegend unter Abspaltung von Wasser das Bleisalz des Mercapto-2-triazols-1,3,4[1])



XXI XXVII

Bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Hydrazo-thio-dicarbonamid entsteht nicht Diamino-2,5-furodiazol-1,3,4,



XXVIII

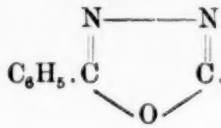
sondern unter Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff Hydrazodicarbonamid.

Die Bildung von Diazoniumchloridlösungen konnte bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-2-furodiazol-1,3,4 und Amino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 in salzsaurer Lösung einwandfrei nicht festgestellt werden.

Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 liefert mit salpetriger

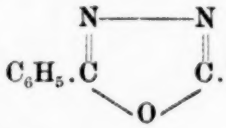
[1]) Ber. 29, 2484 (1896).

Säure in verdünnt salzsaurer Lösung Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4



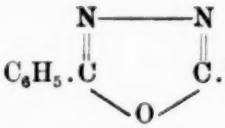
XXIX

das bei der Reduktion Hydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4



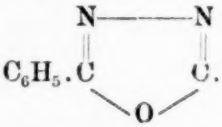
XXX

ergibt. Letzteres kondensiert sich mit Benzaldehyd zu Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4



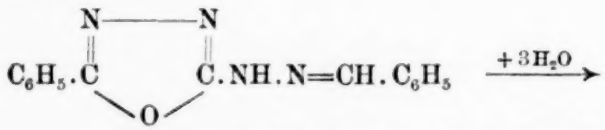
XXXI

und liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure Azido-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4



XXXII

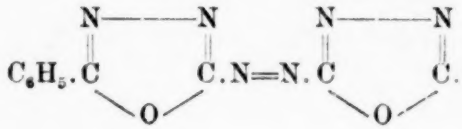
Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 spaltet bei der Behandlung mit Salzsäure und Wasserdampf Benzaldehyd ab, indem gleichzeitig Aufspaltung des Ringes zu Carbohydrazid und Benzoesäure



$$NH_2.NH.CO.NH.NH_2 + C_6H_5.COOH + C_6H_5.CHO$$

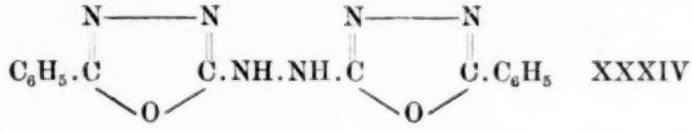
statthat.

Die Amino-2-abkömmlinge der Furodiazole lassen sich zu Azoverbindungen oxydieren, wie die Färbung zeigt. Das rein dargestellte Azo-2,2′-diphenyl-5,5′-furodiazol-1,3,4



XXXIII

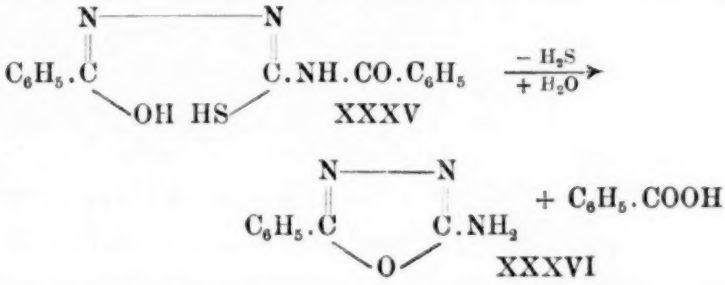
liefert bei der Reduktion Hydrazo-2,2′-diphenyl-5,5′-furodiazol-1,3,4



XXXIV

Bei vergleichender Betrachtung der Amino-pyrrodiazole[1]), Amino-thiodiazole und Amino-furodiazole ist nach der Diazotierbarkeit eine Abnahme des aromatischen Charakters von den ersteren zu den letzteren zu beobachten.[2])

Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid, das zur Darstellung von Benzoyl-amino-2-phenyl-5-furodiazol dienen sollte, aber bei der Einwirkung von Bleioxyd in alkoholischer Lösung unter Abspaltung einer Benzoylgruppe Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4



XXXV

XXXVI

liefert, ist durch die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes ausgezeichnet, die vielleicht analytisch verwertet werden kann.

Versuchsteil

[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-thiodiazol-1,3,4 (III), $C_8H_6ON_4S$

Amino-2-thiodiazol-1,3,4 (I) wurde nach der Vorschrift von Freund und Meinecke[3]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Formylthiosemicarbazid (XXI) dargestellt und zeigte die im Schrifttum angegebenen Löslichkeitsverhältnisse. Der Schmelzpunkt wurde einige Grade höher zu 194° gefunden. Die wäßrige

[1]) W. Dietrich, Beiträge zur Kenntnis des Guanazols. Inaug.-Dissertation, Heidelberg 1927.

[2]) Bezüglich des Verhaltens der Furan-, Thiophen- und Pyrrolkörper vgl. das sehr vorsichtig gehaltene Urteil in Meyer-Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie, 2. Bd., 3. T., S. 155.

[3]) Ber. 29, 2514 (1896).

Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung schmutzig braun.

Die eisgekühlte Lösung von 6 g (60 MM.) Amino-2-thiodiazol-1,3,4 (I) in 150 ccm konzentrierter Salzsäure wurde mit einer wäßrigen Lösung von 6,2 g (90 MM.) Natriumnitrit versetzt. Die vom Kochsalz befreite gelbrote Diazoniumchloridlösung wurde nach etwa $^1/_4$ stündigem Stehen zu einer wäßrigen Auflösung von 5,7 g (60 MM.) Phenol gegeben. Der ausfallende rotbraune Azofarbstoff wurde abgesaugt und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, ein rotbraunes Krystallpulver dar, das sich bei etwa 270° zersetzt.

Ausbeute 9 g (45 MM.) 75 %.

0,2110 g gaben 0,3620 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
0,1224 g „ 28,3 ccm N bei 18° und 765 mm.
0,2578 g „ 0,2946 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_6ON_4S$:		Gefunden:
C	46,58	46,79 %
H	2,93	3,27 „
N	27,18	27,30 „
S	15,55	15,69 „

Die Azoverbindung ist nicht in Wasser, wenig in Äther, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol, leicht in Soda und Alkalien mit roter Farbe löslich. Die alkoholische Lösung gibt nach Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösnng und wenig alkoholischem Ammoniak einen braunrot gefärbten Niederschlag, wohl des Silbersalzes.

[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-methyl-5-thiodiazol-1,3,4 (IV), $C_9H_8ON_4S$

Die eisgekühlte Lösung von 11,5 g (100 MM.) Amino-2-methyl-5-thiodiazol-1,3,4 (II)[1]) in 250 ccm konzentrierter Salzsaure wurde mit einer wäßrigen Lösung von 15 g (150 MM.) Natriumnitrit versetzt. Die von Kochsalz befreite rotgelbe Diazoniumchloridlösung wurde nach einiger Zeit zu einer wäßrigen Lösung von 9,5 g (100 MM.) Phenol getropft.

[1]) Nach der Vorschrift von Freund und Meinecke [Ber. 29, 2516 (1896)] durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Thiosemicarbazid gewonnen. Die wäßrige Aufschlämmung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung gelb.

Die gelbbraune Ausscheidung stellte aus Alkohol umkrystallisiert ein bräunlich-gelbes Krystallpulver dar, das sich bei etwa 270° zersetzt.

Ausbeute 20 g (91 MM.).

0,1874 g gaben 0,3392 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
0,1544 g „ 34,6 ccm N bei 20° und 757 mm.
0,2616 g „ 0,2792 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_8ON_4S$		Gefunden:
C	49,06	49,37 %
H	3,65	3,62 „
N	25,44	25,42 „
S	14,56	14,66 „

Die Azoverbindung ist nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer in Alkohol, leicht mit roter Farbe in Soda und Alkalien löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt erst auf Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak einen Niederschlag.

Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid[1])
(vgl. Formeln a, b und c) ($C_2H_4N_4S$, HCl, H_2O)

wurde nach der Vorschrift von Freund und Imgart[2]) oder der von Fromm[3]) gewonnen. Da von ersteren für das wasserhaltige Hydrochlorid nur eine Wasserbestimmung angegeben wird, werden noch die von uns für HCl und N gefundenen Werte angeführt.

0,1736 g gaben 49 ccm N bei 14° und 748 mm.
0,2374 g verbrauchten 13,95 ccm n/10-KOH.

Berechnet für $C_2H_4N_4S$, HCl, H_2O:		Gefunden:
N	32,34	32,51 %
HCl	21,38	21,44 „

Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung rötlich.

---

[1]) Es kommen, wie im theoretischen Teil erwähnt, natürlich auch die tautomeren Formen (a und b) in Betracht; die vorstehende Bezeichnung wurde der Einfachheit halber gewählt.

[2]) Vgl. dazu Busch und Lotz, dies. Journ. [2] **90**, 260 (1914).

[3]) Ann. Chem. **433**, 8 (1923).

Nitrosamino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (VI), $C_2H_3ON_5S$

Die eisgekühlte Lösung von 5,8 g (50 M.M.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) in 100 ccm 12%iger Essigsäure wurde mit einer wäßrigen Lösung von 7,5 g (110 MM.) Natriumnitrit versetzt.

Die Ausscheidung wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Ein geeignetes Krystallisationsmittel wurde nicht gefunden.

Ausbeute 7 g (49 MM.).

Die braune Nitrosoverbindung verpufft schwach beim Eintauchen in ein 160° warmes Bad. Die gleiche Verbindung scheidet sich bei längerem Stehen aus der mit 7,2 g (60 MM.) Amylnitrit versetzten alkoholischen Lösung von 5,1 g (30 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid, vielleicht in etwas reinerer Form (Verpuffung tritt erst beim Eintauchen in ein 190° warmes Bad ein) ab.

Der Beweis für die Konstitution wurde durch Reduktion der so erhaltenen Niederschläge zu Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid (VIII) erbracht.

Nitrosamino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 ist nicht in Wasser und Äther und nur spurenweise in Alkohol löslich, zeigt die Liebermannsche Reaktion nicht, und gibt auch beim Erwärmen mit 20 prozent. Salzsäure salpetrige Säure nur spurenweise ab (was wohl auf den Übergang in die entsprechenden Diazoniumverbindungen zurückzuführen ist.

Busch und Lotz[1]) vermuten in dem von ihnen bei Einwirkung von Amylnitrit auf das gleiche Ausgangsmaterial erhaltenen Körper eine Azoverbindung (VII), was durch die Bildung des erwähnten Reduktionsproduktes ausgeschlossen ist.

Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid (VIII), $C_2H_5N_5S$, 2HCl

Das nach einem der vorbeschriebenen Verfahren gewonnene noch feuchte Nitrosamino-2-amino-5-thiodiazol-1, 3, 4 (VI) wurde mit einer Lösung von Zinnchlorür in 20 prozent. Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung behandelt. Die zunächst

[1]) Dies. Journ. [2] **90**, 261 (1914).

im Vakuum eingeengte, dann mit Wasser verdünnte und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung schied, stark eingedampft, Blättchen ab, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert sich bei 207° unter Gasentwicklung zersetzten.

Ausbeute etwa 80%.

0,1432 g gaben 43,5 ccm N bei 18° und 747 mm.
0,2046 g „ 0,2838 g AgCl und 0,2399 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2H_7N_5SCl_2$:		Gefunden:
N	34,31	34,21 %
Cl	34,75	34,31 „
S	15,71	16,10 „

Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid ist leicht mit saurer Reaktion in Wasser, mäßig in heißem Alkohol löslich und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte. Die stark salzsaure Lösung liefert, mit Nitrit versetzt, wohl unter gleichzeitigem Übergang der Hydrazino in die Azidogruppe, eine Diazoniumchloridlösung, die mit wäßriger Phenol- und Resorcinlösung und alkalischer β-Naphtholösung kuppelt.

Die wäßrige Lösung von 6,1 g (30 MM.) des Dihydrochlorids gibt, bei 0° mit einer Lösung von 4,2 g (60 MM.) Natriumnitrit versetzt, einen dunkelbraunen Niederschlag, wohl des Azido-2-nitrosamino-5-thiodiazols-1,3,4 (3,2 g = 19 MM.), der beim Eintauchen in ein etwa 150° warmes Bad ziemlich heftig verpufft.

Kaum in Wasser, Äther und heißem Alkohol löslich. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure entsteht nach und nach eine Diazoniumlösung.

Benzalhydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (IX), $C_9H_9N_5S$

Die wäßrige Lösung von 10 g (50 MM.) Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid (VIII) wurde nach Zusatz von Natriumacetat mit einem geringen Überschuß von Benzaldehyd geschüttelt. Das gelbe Kondensationsprodukt stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nädelchen dar, die bei 232° unter Gasentwicklung schmelzen.

Ausbeute etwa 10 g (45 MM.).

3,855 mg gaben 6,915 mg CO_2 und 1,365 mg H_2O.
0,1190 g „ 33,4 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_9N_5S$:		Gefunden:
C	49,27	48,92 %
H	4,14	3,96 „
N	31,95	32,00 „

Die Benzylidenverbindung ist nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Aus der Lösung in warmer verdünnter Salzsäure scheiden sich beim Erkalten feine Nädelchen eines Hydrochlorids ab, die bei 250° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen.

Die Lösung in verdünnter Salzsäure gibt auf Zusatz von Natriumnitrit einen rotbraunen Niederschlag, wohl einer Nitrosoverbindung, der sich in Alkalien mit grüner Farbe löst. Die durch Diazotieren in konzentrierter Salzsäure erhaltene Lösung kuppelt mit Resorcinlösung. Benzalhydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 ist in Natronlauge mit gelber Farbe löslich.[1])

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen gelblich-weißen flockigen Niederschlag, färbt sich andererseits auf Zusatz von etwas Chlorkalklösung rotbraun.

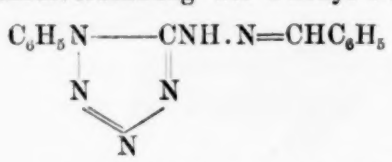
[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (X), $C_8H_7ON_5S$, HCl

Ein inniges Gemisch von 2,9 g (25 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) und 14 g (200 MM.) Natriumnitrit wurde in 100 ccm eiskalter konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die vom Kochsalz getrennte gelbrote Diazoniumchloridlösung wurde zu 4,7 g (50 MM.) Phenol in Wasser gegeben. Der braunrote Niederschlag stellte, als Alkohol umkrystallisiert, ein braunrotes Krystallpulver dar, das, in ein 250° warmes Bad getaucht, sich bei weiterem Erhitzen bei etwa 260° zersetzt.

Ausbeute 5,5 g (21 MM.).

---

[1]) Auch die Benzalverbindung des Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazols-1, 2, 3, 4



(vgl. H. Wille, Inaug.-Diss. Heidelberg 1923) löst sich in Natronlauge.

0,1906 g gaben 0,2627 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
0,1688 g „ 40,8 ccm N bei 21° und 759 mm.
0,2036 g „ 0,1144 g AgCl und 0,1872 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_8ON_5SCl$:		Gefunden:
C	37,27	37,59 %
H	3,13	3,31 „
N	27,19	27,34 „
S	12,45	12,63 „
Cl	13,76	13,90 „

Das Hydrochlorid der Azoverbindung ist nicht in Wasser und Äther, ziemlich schwer in heißem, wenig in kaltem Alkohol, in Soda und Alkalien mit rotbrauner Farbe löslich. Feuchtes blaues Lackmuspapier wird gerötet.

[Acetoxy-4-phenyl-1-azo]-2-acetamino-5-thiodiazol-1,3,4 (XI), $C_{12}H_{11}O_3N_5S$

3 g (13 MM.) [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (X) wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden im Luftbad zum Sieden erhitzt. Das gelbe Produkt wurde abgesaugt und stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, feine gelbe Nädelchen dar, die bei etwa 315° unter Zersetzung schmelzen.

Ausbeute 2,7 g (9 MM.).

0,1651 g gaben 33,8 ccm N bei 17° und 741 mm.
0,1738 g „ 0,1284 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N_5S$:		Gefunden:
N	22,95	23,09 %
S	10,51	10,15 „

Die Diacetylverbindung ist nicht in Wasser und Äther, kaum in der Hitze in Alkohol, mäßig in heißem Eisessig löslich. Bei Zusatz von Natronlauge zur alkoholischen Aufschlämmung wird eine leuchtend rot gefärbte Lösung erhalten, aus der beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure hellgelbe Flocken, die bei 350° noch nicht geschmolzen sind, ausfallen; es hat wohl Abspaltung der am Phenolhydroxyl sitzenden Acetylgruppe stattgehabt.

Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (XII), $C_2H_2N_3ClS$, HCl, H_2O

Ein Gemisch von 5,8 g (50 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) und 14 g (200 MM.) Natriumnitrit wurde mit 200 ccm

konzentrierter Salzsäure übergossen, wobei N_2O_3-Entwicklung und starkes Schäumen eintrat. Die rotbraune von Kochsalz befreite Diazoniumchloridlösung wurde auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis eine Probe mit Phenollösung Farbstoffbildung nicht mehr zeigte. Der beim Eindunsten verbleibende Rückstand stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nädelchen dar, die bei 111° schmelzen, sich dann bei weiterem Erhitzen bei etwa 130° unter Gasentwicklung zersetzen und ein Hydrochlorid des Chlor-2-amino-5-thiodiazols-1,3,4 darstellen.

Ausbeute 8,4 g (44 MM.).

0,1958 g gaben 39,2 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für $C_2H_2N_3SCl.HCl.H_2O$:		Gefunden:
N	22,00	22,20 %

0,1413 g verbrauchten zur Neutralisation 7,2 ccm n/10-KOH (ber. 7,4 ccm).

Löslich in heißem Wasser mit saurer Reaktion, nicht in Äther, leicht in heißem Alkohol. Chlor-2-amino-5-thiodiazol 1,3,4 wurde durch Verreiben des Hydrochlorids mit konzentriertem Ammoniak erhalten und stellte, aus Wasser umkrystallisiert, Blättchen dar, die bei 192° unter Zersetzung schmelzen.

0,1900 g gaben 52,7 ccm N bei 21° und 755 mm.
0,1632 g „ 0,1728 g AgCl und 0,2853 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2H_2N_3SCl$:		Gefunden:
N	31,00	31,12 %
S	23,66	24,01 „
Cl	26,16	26,19 „

Löslich in heißem Wasser, wenig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol. Die Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit gelbe Flocken, wohl der Nitrosoverbindung, ab, während in stärker salzsaurer Lösung eine Diazoniumchloridlösung entsteht; letztere kuppelt mit wäßriger Resorcin- und alkalischer β-Naphthollösung.

Die alkoholische Lösung des Chlor-2-amino-5-thiodiazols-1,3,4 scheidet mit alkoholischer Silbernitratlösung erst beim Erwärmen nach und nach einen etwas bräunlich gefärbten flockigen Niederschlag ab, der neben Halogensilber auch Schwefelsilber zu enthalten scheint.

Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4 (XIV), $C_2N_2SCl_2$

Die Mischung von 5,8 g (50 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) und 14 g (200 MM.) Natriumnitrit wurde in 200 ccm auf -10^0 abgekühlte konzentrierte Salzsäure nach und nach eingetragen. Die von Kochsalz befreite Diazoniumchloridlösung wurde auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe mit alkalischer β-Naphthollösung Farbstoffbildung nicht mehr zeigte, dann abgekühlt und gründlich ausgeäthert. Der beim Eindunsten der ätherischen Auszüge verbleibende weiße Rückstand stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, ein Krystallpulver vom Schmp. 74^0 dar.

Ausbeute 2,6 g (17 MM.).

0,1670 g gaben 27,2 ccm N bei 23^0 und 749 mm.
0,2156 g „ 0,3991 g AgCl und 0,3260 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2N_2SCl_2$:		Gefunden:
N	18,06	18,00 %
S	20,69	20,77 „
Cl	45,75	45,79 „

Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol, mäßig in stärkerer Salzsäure und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoholische Lösung bleibt auch beim Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung unverändert.

Das vorerwähnte ausgeätherte Filtrat hinterließ beim Eindunsten im Vakuum Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid in einer Ausbeute von 4,5 g (24 MM.).

Auch aus diesem läßt sich durch Diazotieren in konzentrierter Salzsäure bei -10^0 und Erwärmen der Diazoniumchloridlösung Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4 gewinnen.

Chlor-2-oxy-5-thiodiazol-1,3,4 (XV), C_2HON_2SCl

In die Lösung von 4,6 g (40 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) in 200 ccm konzentrierter Salzsäure wurde zunächst in der Kälte, dann bei Siedetemperatur etwa 2 Stunden ein kräftiger Strom von Stickstofftrioxyd geleitet. Der beim Eindunsten im Vakuum gewonnene weiße Rückstand stellte, aus Benzol umkrystallisiert, weiße Nädelchen vom Schmp. 107^0 dar.

Ausbeute 5,3 g (39 MM.).

4,170 mg gaben 2,735 mg CO_2 und 0,350 mg H_2O.
0,2300 g „ 42,5 ccm N bei 20^0 und 748 mm.
0,1897 g „ 0,1966 g AgCl und 0,3238 g $BaSO_4$.

Berechnet für C_2HON_2SCl:		Gefunden:
C	17,58	17,89 %
H	0,74	0,94 „
N	20,51	20,69 „
S	23,48	23,44 „
Cl	25,96	25,64 „

Nicht in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol und mit gelber Farbe in Natronlauge löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen leicht rosa gefärbten Niederschlag, wohl einer Silbernitratadditionsverbindung, der sich auf Zusatz von etwas Salpetersäure nicht löst.

Dibrom-2,5-thiodiazol-1,3,4 (XVI), $C_2N_2SBr_2$

Das Gemisch von 5,8 g (50 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) und 21 g (300 MM.) Natriumnitrit wurde nach und nach in 200 ccm einer etwa 40prozent., auf -10^0 gekühlten Bromwasserstoffsäure eingetragen. Der sich sofort abscheidende braune Niederschlag wurde nach einiger Zeit abgesaugt und stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbbräunliche Blättchen vom Schmp. 111^0 dar.

Ausbeute 11,5 g (47 MM.).

0,2050 g gaben 0,0773 g CO_2 und 0,0060 g H_2O.
0,1432 g „ 14,6 ccm N bei 18^0 und 749 mm.
0,2513 g „ 0,3858 g AgBr und 0,1450 g $BaSO_4$.
0,1973 g „ 0,3029 g AgBr.

Berechnet für $C_2N_2SBr_2$:		Gefunden:	
C	9,84	10,28	— %
H	0,00	0,33	— „
N	11,48	11,55	— „
S	13,15	12,90	— „
Br	65,53	65,33	65,33 „

Schwer in heißem Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung scheidet, mit alkoholischer Silbernitratlösung erwärmt, erst nach und nach einen etwas bräunlich gefärbten flockigen Niederschlag ab.

Dichlor-2,2'-azo-5,5'-thiodiazol-1,3,4 (XIII), $C_4N_6S_2Cl_2$

Das beim Schütteln von 3,8 g (20 MM.) Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (vgl. XII) mit überschüssiger

Chlorkalklösung gebildete Produkt wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Das so gewonnene rotbraune Krystallpulver schmilzt bei 274° unter Zersetzung.

Ausbeute 2,4 g (18 MM.).

0,1188 g gaben 33,6 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_4N_6S_2Cl_2$:		Gefunden:
N	31,46	31,49 %

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die gelbrote Eisessiglösung wird durch Zusatz von etwas Zinkstaub entfärbt.

Bis-[nitrosamino-5,5′-thiodiazol-1,3,4]-disulfid-2,2′ (XVIII), $C_4H_2O_2N_8S_4$

Zu der eisgekühlten Aufschlämmung von staubfein gepulvertem Mercapto-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4[1]) (XVII) in 2 n-Salzsäure wurde unter Rühren eine wäßrige Lösung von überschüssigem Natriumnitrit hinzugegeben. Das gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet, wobei die Farbe braungelb wurde. Es verpufft beim Eintauchen in ein etwa 120° warmes Bad. Das gleiche Produkt entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsaure Aufschlämmung von Bis-[amino-5,5′-thiodiazol-1,3,4]-disulfid-2,2′.

Nicht in Wasser und Äther, kaum in Alkohol, mit brauner Farbe in Alkali löslich. Bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird salpetrige Säure abgespalten. Unter bestimmten, noch nicht näher festgestellten Bedingungen läßt sich eine Diazoniumchloridlösung erhalten, die mit alkalischer β-Naphthollösung Farbstoffbildung zeigt.

Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (XIX), $C_2H_4N_4S_2$, HCl

Das aus 26,6 g (200 MM.) Mercapto-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (XVII) nach dem vorbeschriebenen Verfahren gewonnene Bis-[nitrosamino-5,5′-thiodiazol-1,3,4]-disulfid-2,2′ (XVIII)

[1]) Freund u. Imgart, Ber. 28, 949 (1895); von Busch u. Lotz, dies. Journ. [2] 90, 259 (1914) als Thiodiazolabkömmling erkannt und als Iminodihydrothiobiazolthiol bezeichnet.

wurde noch feucht mit einer auf -10^0 gekühlten Lösung von 114 g (500 MM.) Zinnchlorür in 250 ccm 15 prozent. Salzsäure versetzt, wobei deutlich Schwefelwasserstoffgeruch und Gasentwicklung beobachtet wurde. Die noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmte hellgelb gewordene Lösung wurde von den beim Verdünnen mit Wasser und Kühlen sich abscheidenden gelben, schnell verharzenden Flocken und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zinn befreit. Das eingeengte Filtrat schied Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Krystallpulver, das sich bei 212° zersetzt.

Ausbeute 8,5 g (46 MM.).

0,1470 g gaben 38,8 ccm N bei 18° und 764 mm.

Berechnet für $C_2H_5N_4S_2Cl$:		Gefunden:
N	30,35	30,51 %

Das Hydrochlorid ist leicht in Wasser, mäßig in heißem, kaum in kaltem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen in heißem Alkohol löslichen Niederschlag, wohl des Quecksilbersalzes. Die wäßrige Lösung gibt, vorsichtig mit Sodalösung versetzt, zunächst einen weißen flockigen Niederschlag, wohl des freien Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazols-1,3,4, der sich in überschüssiger Soda mit gelber Farbe löst.

Mercapto-2-benzylidenhydrazino-5-thiodiazol-1,3,4 (XX), $C_9H_8N_4S_2$

Die wäßrige Lösung von 4,6 g (25 MM.) Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (XIX) wurde nach Zusatz von Natriumacetat mit 2,7 g (25 MM.) Benzaldehyd gut durchgeschüttelt. Das Kondensationsprodukt stellte, aus Methylalkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver dar, das sich bei etwa 255° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

Ausbeute 5,2 g (22 MM.).

0,1763 g (im Vakuumtrockenrohr bei Toluolsiedetemperatur bis zu gleichbleibendem Gewicht getrocknet) gaben 37,5 ccm N bei 19° u. 748 mm.

Berechnet für $C_9H_8N_4S_2$:		Gefunden:
N	23,73	23,88 %

Die Benzylidenverbindung ist nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol, mit gelber Farbe in Soda

und Alkalien löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung und alkoholischer Silbernitratlösung Niederschläge; der mit letzterer erhaltene ist gelb gefärbt und löst sich nicht in alkoholischem Ammoniak.

Amino-2-furodiazol-1,3,4 (XXII), $C_2H_3ON_3$

Die Lösung von 11 g (100 MM.) Formylthiosemicarbazid[1]) (XXI) in 400 ccm 95 prozent. Alkohol wurde am Rückflußkühler im siedenden Wasserbade etwa 24 Stunden mit 100 g Bleioxyd verrührt, wobei sich letzteres unter Bildung von Schwefelblei grau-schwarz färbte. Das nach starkem Einengen des Filtrats ausfallende Krystallpulver wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 156°. Weitere Mengen wurden durch Auskochen des Bleirückstandes gewonnen.

Ausbeute 2,5 g (30 MM.).

0,1550 g gaben 0,1612 g CO_2 und 0,0514 g H_2O.
0,1166 g „ 51,8 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für $C_2H_3ON_3$:		Gefunden:
C	28,24	28,36 %
H	3,53	3,71 „
N	49,41	49,37 „

Amino-2-furodiazol-1,3,4 ist leicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit überschüssiger alkoholischer Silbernitratlösung versetzt einen in der Hitze nicht löslichen Niederschlag. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird erst in der Hitze nach Zusatz von Natronlauge reduziert. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Chlorkalklösung[2]), wohl unter Bildung einer Azoverbindung, schön hellrot.

Amino-2-furodiazol-1,3,4 liefert in stark salzsaurer Lösung diazotiert vielleicht in ganz geringer Menge eine Diazoniumchloridlösung.

Durch Sättigen der heißen alkoholischen Aufschlämmung

[1]) Ber. 29, 2513 (1896).

[2]) Es wurde gewöhnlich eine verdünnte Lösung von fast reinem unterchlorigsaurem Calcium (Pergrelon bzw. Perchloron) bei den Versuchen, die Aminogruppe zu oxydieren, verwandt. Wir sagen der I. G. Farbenindustrie A.G. Bitterfeld auch an dieser Stelle für freundliche Überlassung dieser Präparate besten Dank.

des grauschwarzen Bleirückstandes unter Rühren mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten des Filtrats wurde das bei 211° schmelzende Mercapto-2-triazol-1,3,4[1]) (XXVII) in einer Ausbeute von 6,2 g (62 MM.) gewonnen, so daß letzteres das Hauptprodukt darstellt.

Versuch zur Darstellung von Diamino-2,5-furodiazol-1,3,4 (XXVIII), $C_2H_4ON_4$

Die Lösung von 6,7 g (50 MM.) Hydrazothiodicarbonamid[2]) in 600 ccm 50 prozent. Alkohol[3]) wurde unter Rückflußkühlung im siedenden Wasserbade 24 Stunden mit 50 g Bleioxyd verrührt. Das gelbbraune Filtrat schied eingeengt einen weißen Körper ab, der, aus Wasser umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 259° darstellte und durch Eigenschaften und den Schmelzpunkt einer Mischprobe als Hydrazodicarbonamid gekennzeichnet wurde.

Ausbeute 5 g (42 MM.).

Es gelang nicht, aus dem beim Eindunsten der alkoholischen Mutterlaugen verbleibenden Rückstand einen zweiten Körper herauszuarbeiten. Die salzsaure Lösung des Rückstandes ergab allerdings auf Zusatz von Natriumnitritlösung einen gelben, flockigen Niederschlag (vielleicht einer Nitrosoverbindung des in geringer Menge gebildeten Diamino-2,5-furodiazols-1,3,4), der auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine mit alkalischer β-Naphthollösung deutlich Rotfärbung zeigende Lösung lieferte.

Amino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXIV), $C_3H_5ON_3$

Das als Ausgangsmaterial dienende Acetylthiosemicarbazid (XXIII) wurde nach dem Verfahren von Freund und Meinecke[4]) durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Thiosemicarbazid dargestellt. Wir fanden, daß es aus Wasser mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisiert und dann unscharf bei 105° schmilzt.

---

[1]) Ber. **29**, 2484 (1896).

[2]) Ber. **29**, 2508 (1896).

[3]) Verwendung stärkeren Alkohols änderte den Reaktionsverlauf nicht.

[4]) Ber. **29**, 2515 (1896).

2,0708 g gaben 0,2342 g H_2O.
0,1826 g „ 43,5 ccm N bei 16° und 766 mm.

Berechnet für $C_3H_7ON_3S, H_2O$:		Gefunden:
H_2O	0,2412 g	0,2342 g
N	27,80 %	27,84 %

Das krystallwasserfreie Präparat zeigt den von den genannten Forschern angegebenen Schmelzpunkt von 165°.

Die Lösung von 15,1 g (100 MM.) krystallwasserhaltigem Acetylthiosemicarbazid in 600 ccm 95 prozent. Alkohol wurde mit 100 g Bleioxyd 24 Stunden unter Rückflußkühlung im siedenden Wasserbade verrührt. Das Filtrat schied, eingeengt, einen Körper ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 183° darstellt. Weitere Mengen wurden durch Einengen der Mutterlaugen und Auskochen des Schwefelbleirückstandes mit Alkohol gewonnen.

Ausbeute 9,6 g (97 MM.).

0,1696 g gaben 0,2279 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
0,1022 g „ 37,4 ccm N bei 15° und 759 mm.

Berechnet für $C_3H_5ON_3$:		Gefunden:
C	36,34	36,65 %
H	5,09	5,17 „
N	42,42	42,58 „

Gut in heißem, weniger in kaltem Wasser mit neutraler Reaktion, wenig in Äther, leicht in Alkohol löslich. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird erst in der Wärme auf Zusatz von Natronlauge reduziert. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung eine weiße krystallinische, auch in der Hitze sehr schwer lösliche Silbernitratadditionsverbindung, die sich leicht in Wasser löst. Mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung entsteht kein Niederschlag.

Die wäßrige Lösung des Amino-2-methyl-5-furodiazols-1,3,4 wird durch Chlorkalklösung gelb gefärbt. Die Lösung in ziemlich konzentrierter Salzsäure färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit gelb und scheint dann etwas Diazoniumchlorid zu enthalten.

Acetylamino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4, $C_5H_7O_2N_3$

Zu einer Lösung von 1,6 g (20 MM.) Acetylchlorid in 40 ccm über Natrium getrocknetem Benzol wurden unter Eiskühlung

1,9 g (20 MM.) über Phosphorpentoxyd getrocknetes Pyridin, dann 1,3 g (15 MM.) Amino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXIV) gegeben. Das Gemisch wurde 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und nach Trennung von dem gebildeten Pyridinchlorhydrat stark eingeengt. Die gelblichweiße krystallinische Abscheidung wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und stimmt in Eigenschaften und Schmp. (180°) mit dem durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amino-5-tetrazol-1,2,3,4 erhaltenen und analysierten Produkt[1]) überein.

Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid (XXXV), $C_{15}H_{13}O_2N_3S$

Die alkoholische Lösung von 40,8 g (300 MM.) Benzhydrazid[2]) wurde mit 48,9 g (300 MM.) Benzoylsenföl[3]) versetzt, wobei unter Erwärmung Reaktion eintrat. Das Anlagerungsprodukt wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Täfelchen und Blättchen, die unter vorhergehendem Schrumpfen bei 176° schmelzen.

Ausbeute 89 g (300 MM.).

0,1754 g gaben 21,3 ccm N bei 14° und 752 mm.
0,2044 g „ 0,1646 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_3S$:		Gefunden:
N	14,05	14,07 %
S	10,72	11,06 „

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid rötet blaues Lackmuspapier schwach und liefert beim Versetzen der verdünnten alkoholischen Lösung mit wäßrigem Ammoniak nach längerem Stehen ein in langen Nadeln krystallisierendes, verhältnismäßig schwer lösliches Ammonsalz, das bei 168° unter Gasentwicklung schmilzt.

0,1558 g gaben 24,2 ccm N bei 18° und 751 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2N_4S$:		Gefunden:
N	17,72	17,65 %

[1]) Ber. **62**, 1122 (1929).
[2]) Struve, dies. Journ. [2] **50**, 295 (1885).
[3]) Dixon, Soc. **75**, 379; **93**, 692; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 234.

Sehr viel schwerer löslich auch als die Kaliumverbindung ist das Natriumsalz; die Verwendbarkeit von Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid, vielleicht auch nur zur qualitativen Bestimmung des Natriums, soll noch geprüft werden.

Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid war dargestellt worden, um durch Einwirkung von Bleioxyd Benzoylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 zu gewinnen; es entstand aber, wie weiterhin beschrieben wird, unter Abspaltung einer Benzoylgruppe Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI).

Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI), $C_8H_7ON_3$

Die Lösung von 10 g (50 MM.) Benzoyl-1-thiosemicarbazid[1]) (XXV) in 400 ccm 95 prozent. Alkohol wurde mit 50 g Bleioxyd 24 Stunden unter Rückflußkühlung im siedenden Wasserbade verrührt. Das eingeengte Filtrat schied kleine weiße Prismen ab, die, nochmals aus Alkohol krystallisiert, sich bei 245° unter Gasentwicklung zersetzen. Durch Einengen der Mutterlaugen und Auskochen des Schwefelbleirückstandes mit Alkohol ließen sich weitere Mengen gewinnen.

Ausbeute 7 g (44 MM.).

0,1740 g gaben 0,3818 g CO_2 und 0,0738 g H_2O.
0,1420 g „ 0,3100 g CO_2 „ 0,0582 g H_2O.
0,1770 g „ 39,9 ccm N bei 15° und 755 mm.

Berechnet für $C_8H_7ON_3$:		Gefunden:	
C	59,63	59,84	59,54 %
H	4,35	4,74	4,58 „
N	26,09	26,10	— „

Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 ist wenig in heißem Wasser, kaum in Äther, mäßig in der Hitze, wenig in der Kälte in Alkohol, nicht in Alkalien löslich. Aus der Lösung in warmer verdünnter Salzsäure krystallisieren längliche Blättchen des Hydrochlorids aus, die sich bei 177° zersetzen und wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind.

0,3080 g verbrauchten 15,30 ccm n/10-KOH.

Berechnet für $C_8H_7ON_3$, HCl:		Gefunden:
HCl	18,46	18,12 %

[1]) E. Gärtner, „Über Amido-1-amido-5-tetrazole und Amido-1-hydrazido-5-tetrazole". Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

Die alkoholische Lösung des Furodiazols zeigt auf Zusatz alkoholischer Quecksilberchloridlösung keine Veränderung, gibt andererseits mit alkoholischer Silbernitratlösung eine weiße, auch in der Hitze nicht lösliche Silbernitrat-Additionsverbindung.

Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 wird auch in guter Ausbeute aus Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid (XXXV) erhalten. Die Lösung von 30 g (100 MM.) Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid in 600 ccm 95 prozent. Alkohol wurde mit 100 g Bleioxyd 24 Stunden unter Rückflußkühlung bei Siedehitze verrührt. Die aus dem eingeengten Filtrat gewonnenen Prismen stimmten in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem aus Benzoyl-1-thiosemicarbazid gewonnenen Präparat überein.

Ausbeute 14 g (88 MM.).

Es hat also neben der Abspaltung von Schwefelwasserstoff auch die einer Benzoylgruppe stattgehabt.

Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXIX), $C_8H_6O_2N_4$

Zu der eiskalken Aufschlämmung bzw. Lösung von 16 g (100 MM.) Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI) und 21 g (300 MM.) Natriumnitrit in 100 ccm Wasser wurden unter Rühren 120 ccm 10 prozent. Salzsäure getropft. Die gelblichweiße schaumige Masse wurde abgesaugt und in Soda gelöst. Das durch Ausfällen des Filtrats mit verdünnter Salzsäure gewonnene, schwach gelb gefärbte Produkt verpufft schwach bei 101°.

Ausbeute 17 g (90 MM.).

0,1536 g gaben 38,5 ccm N bei 18° und 766 mm.

Berechnet für $C_8H_6O_2N_4$:		Gefunden:
N	29,47	29,63 %

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich, ohne daß es aus dieser Lösung krystallinisch zu erhalten wäre. Rötet blaues Lackmuspapier und zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf eine bei 5° gehaltene Aufschlämmung von Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 in verdünnter Salzsäure.

Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXXI), $C_{15}H_{12}ON_4$

3,8 g (20 MM.) Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXIX) wurden mit 4 g Zinkstaub und etwas Wasser angerührt und unter guter Kühlung nach und nach mit 120 ccm 25 proz. Essigsäure versetzt. Das nach 12 stündigem Stehen gewonnene Filtrat wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Das Kondensationsprodukt stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, feine weiße Nädelchen dar, die bei 242° unter Gasentwicklung schmelzen.

Ausbeute 4,6 g (17 MM.).

0,1309 g gaben 23,9 ccm N bei 17° und 770 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}ON_4$:		Gefunden:
N	21,21	21,25 %

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Aus der gelb gefärbten Lösung in Natronlauge wird die Benzylidenverbindung durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird auch in der Hitze durch die alkalische Lösung nicht reduziert.

1,3 g (5 MM.) Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXXI), in 200 ccm verdünnter Salzsäure aufgeschlämmt, wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der beim Eindunsten im Vakuum verbleibende, mit Alkohol ausgekochte Rückstand stellte, aus Wasser umkrystallisiert, längliche Täfelchen dar, die durch Eigenschaften, Schmelzpunkt (208°) und Schmelzpunkt einer Mischprobe als salzsaures Carbohydrazid gekennzeichnet wurden, beim Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd auch Benzalcarbohydrazid lieferten.

Azido-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXXII), $C_8H_5ON_5$

Eine aus 3,8 g (20 MM.) Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXIX) (wie bei der Darstellung von Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 beschrieben) gewonnene essigsaure Lösung von Hydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXX) wurde unter starker Kühlung tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von 2,3 g (30 MM.) Natriumnitrit versetzt. Der bräunliche Niederschlag stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, längliche Blättchen dar, die bei 89° schmelzen und sich bei weiterem

Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen. Bei schnellem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen tritt Verpuffung ein.

Ausbeute 2,6 g (14 MM.).

0,0912 g gaben 30,2 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_8H_5ON_5$:		Gefunden:
N	37,43	37,69 %

Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

Acetylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4, $C_{10}H_9O_2N_3$

1,6 g (10 MM.) Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI) werden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid etwa 12 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten gebildete Ausscheidung stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, Nädelchen dar, die bei 223° schmelzen. Durch Einengen der Mutterlaugen lassen sich weitere Mengen gewinnen.

Ausbeute 2 g (9,5 MM.).

0,1694 g gaben 31,5 ccm N bei 22° und 752 mm,

Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$:		Gefunden:
N	20,69	20,73 %

Kaum mit schwach saurer Reaktion in kaltem, ziemlich in heißem Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol, nicht in Säuren löslich. Eine aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte Probe löst sich auf Zusatz von Natronlauge oder Sodalösung, färbt sich andererseits auf Zusatz von Chlorkalklösung gelb. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen gelatinösen Niederschlag, der sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak zunächst vermehrt, im Überschuß des letzteren dann auflöst.

Benzoylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4, $C_{15}H_{11}O_2N_3$

Ein vorsichtig aus 3,2 g (20 MM.) Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI), 4,2 g (30 MM.) Benzoylchlorid und 50 ccm über Phosphorpentoxyd getrocknetem, frisch destilliertem Pyridin hergestelltes Gemisch wurde 24 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der beim Eindunsten im Vakuum ver-

bleibende Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die ausfallenden feinen weißen Nädelchen schmelzen bei 203°.

Ausbeute 4,6 g (17 MM.).

0,2168 g gaben 31,6 ccm N bei 26° und 754 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2N_3$:		Gefunden:
N	15,85	15,96 %

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol löslich. Eine aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte Probe zeigt auf Lackmus deutlich saure Reaktion, löst sich in Soda und Alkalien, gibt aber mit Chlorkalklösung keine Färbung.

Die alkoholische Lösung von 1 g Benzoylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 wurde mit alkoholischer Silbernitratlösung und so viel alkoholischem Ammoniak versetzt, bis keine Vermehrung der Fällung mehr eintrat. Diese, gut ausgewaschen und getrocknet, zersetzt sich bei 299° unter Schwarzfärbung und stellt wohl das Silbersalz dar.

Diphenyl-5,5′-azo-2,2′-furodiazol-1,3,4 (XXXIII), $C_{16}H_{10}O_2N_6$

Die alkoholische Lösung von 4,8 g (30 MM.) Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI) wurde mit einer konzentrierten wäßrigen Chlorkalklösung kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die gelbe Ausscheidung wurde mit verdünnter Essigsäure, Wasser und heißem Alkohol ausgewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Das rötlich gelbe Krystallpulver schmilzt bei etwa 330° unter Zersetzung.

Ausbeute 3,5 g (11 MM.).

0,1966 g gaben 47,9 ccm N bei 28° und 752 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2N_6$:		Gefunden:
N	26,42	26,32 %

Nicht in Wasser, Äther, Alkohol, wenig in heißem Eisessig, leicht in der Hitze, wenig in der Kälte in Nitrobenzol löslich.

Die alkoholische Aufschlämmung von 0,2 g Diphenyl-2,2′-azo-5,5′-furodiazol-1,3,4 in 40 ccm 95 prozent. Alkohol wurde

in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit alkoholischem Ammoniak versetzt und etwa 12 Stunden geschüttelt. Das nur wenig gelb gefärbte Pulver schmilzt unter Zersetzung und starker Gelbfärbung bei 233° und stellt offenbar Diphenyl-5,5′-hydrazo-2,2′-furodiazol-1,3,4 (XXXIV) dar.

Nicht in Wasser, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich. Eine aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte fast farblose Probe färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung rötlich gelb.

Heidelberg, 16. April 1929.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Finnland

Untersuchungen in der Thionaphthengruppe

Von G. Komppa

(Eingegangen am 22. April 1929)

Seitdem ich[1]) das Thionaphthen im Jahre 1893 entdeckte, und L. Gattermann und A. E. Lockhardt[2]) einige Monate danach über ähnliche Resultate eine kurze Mitteilung gemacht hatten, ist diese Gruppe, nach der Entdeckung des Indigorots und ähnlicher indigoider Farbstoffe von Friedländer, ganz außergewöhnlich intensiv bearbeitet worden. Dies gilt aber mit einigen wenigen Ausnahmen ausschließlich den kompliziertesten Derivaten dieser Gruppe, wogegen unsere Kenntnis über die einfachsten Derivate des Grundkörpers immer noch sehr mangelhaft ist. Die Ursache dazu lag natürlich in der großen Schwierigkeit, das Ausgangsmaterial, Thionaphthen, in größeren Mengen zu beschaffen. Seitdem es nun aber der Firma Aktiengesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich gelungen ist, das Thionaphthen aus dem rohen Naphthalin des Steinkohlenteers zu isolieren, ist diese Schwierigkeit verschwunden, und ich habe deshalb, zusammen mit einigen Mitarbeitern, begonnen, diese fühlbare Lücke allmählich zu füllen.

Um nur ganz kurz zu erwähnen, wurden von den einfachen Derivaten des Thionaphthens bis jetzt hauptsächlich die folgenden dargestellt: Dibrom[1]), Tribrom-[1]), Nitro[1]), 3-Oxy-[3]), 2-Oxy-[4]) und 3-Amido-thio-naphthen[5]), 3-Oxy-thionaphthen-2-

[1]) Ber. **26**, 2968 (1893); Acta Soc. Scient. Fennicae Tom. **23**, Nr. 6; Chem. Zentralbl. **1897**, II, S. 270; vgl. auch Roscoe-Schorlemmer, Ausf. Lehrb. d. org. Chem. IV, S. 113.

[2]) Ber. **26**, 2808 (1893).

[3]) Friedländer, Ber. **39**, 1002 (1900); **41**, 228 (1908); Ann. Chem. **351**, 408 (1907).

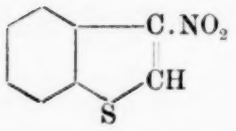
[4]) Marschalk, Ber. **45**, 1481 (1912); dies. Journ. [2] **88**, 227 (1913).

[5]) Friedländer, Ann. Chem. **351**, 412 (1907).

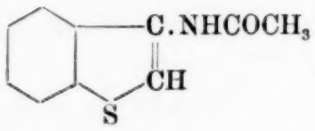
carbonsäure[1]), Thionaphthen-2,3-dicarbonsäure[2]), Thionaphthen-2-carbonsäure[3]), Pikrat[4]) [5]) und Thionaphthenchinon.[6]) Auch diese hier erwähnten sind gewöhnlich sehr wenig untersucht, oft kaum genügend charakterisiert worden.

Zuerst habe ich die Methode zur Darstellung des sehr beständigen Nitrothionaphthens (Formel I) ausgearbeitet, so daß man es jetzt mit einer Ausbeute von etwa 70% der Theorie leicht erhalten kann. Dabei entsteht als Zwischenprodukt ein merkwürdiger, schwer löslicher, krystallinischer, weißer Körper, von sauren Eigenschaften und vom Schmp. 154,5°, dessen Konstitution ich noch nicht erklären kann. Darüber wird später Näheres mitgeteilt.

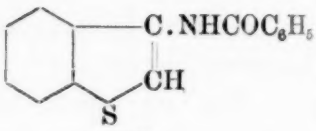
Das Nitroderivat ließ sich mit einiger Vorsicht mittels Stannochlorid in alkoholisch-salzsaurer Lösung gut reduzieren, und das gebildete Amidothionaphthen aus alkalischer Lösung leicht mit Wasserdämpfen überdestillieren. Aus der Wassersuspension, wo es noch ein farbloses Öl war, ließ es sich jedoch in freiem Zustande nicht isolieren. Auch die Darstellung der platinchlorwasserstoff- und goldchlorwasserstoffsauren Salze gelang nicht. Ebensowenig konnten — wenigstens bis jetzt — der Thionaphthylharnstoff und der Thionaphthylsulfoharnstoff in krystallinischem Zustande erhalten werden. Dagegen gelang die Darstellung des gut krystallisierenden Acetylamidothionaphthens (Formel II) und des Benzoylamidothionaphthens (Formel III) leicht.



I



II



III

[1]) Friedländer, Ann. Chem. **351**, 405 (1907); Nölting, Steirer, Ber. **43**, 3515 (1910); Lanfry, Compt. rend. **155**, 1519 (1912); v. Auwers, Ann. Chem. **393**, 338 (1912).

[2]) Friedländer, Bezdrik, Königer, Ber. **41**, 229 (1908).

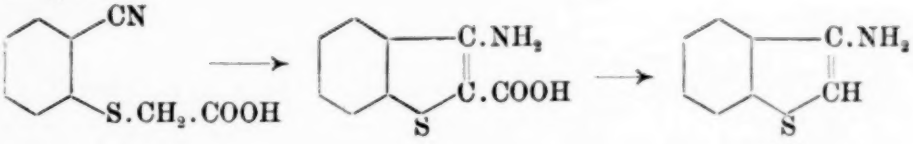
[3]) Friedländer, Lenk, Ber. **45**, 2087 (1912).

[4]) Vgl. Anm. 1 S. 319.

[5]) Ber. **26**, 2808 (1893).

[6]) Bezdrik, Friedländer, Königer, Ber. **41**, 227 (1908); Pummerer, Ber. **43**, 1370 (1910); Marschalk, dies. Journ. [2] **88**, 240 (1913).

Auch die Diazotierung des Amidothionaphthens in sehr verdünnter salzsaurer Lösung gelang so weit, daß man die Diazoniumsalzlösung mit β-Naphthol, sowie auch mit der Salicylsäure zu roten Azofarbstoffen kuppeln konnte. Die letztgenannten wurden aber noch nicht in reinem Zustande, oder in Form von krystallisierbaren Derivaten (z. B. Acetylderivate), isoliert. Dagegen gelang die Überführung der Diazoniumsalzlösung in das entsprechende Phenol oder Nitril — Reaktionen, die für die Bestimmung der Lage der Amido- bzw. Nitrogruppe von großem Wert gewesen wären — wieder nicht. Da die Ortsbestimmung auf diese Weise also nicht gelang, so wurde das 3-Amidothionaphthen (Formel IV) von Friedländer[1]) genau nach seiner Methode aus o-Cyanphenylthioglykolsäure dargestellt:

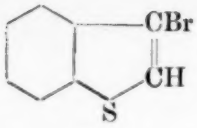


IV

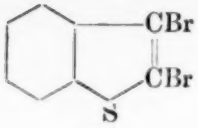
und da nun das Acetylderivat dieser Amidoverbindung denselben Schmp. 166—167° wie unser Acetylamidothionaphthen besaß, und mit dem unsrigen gemischt keine Schmelzpunktsdepression hervorrief, so sitzt die Amido- wie die Nitrogruppe auch in unseren Körpern in der Stellung 3 oder β.

Auch die Darstellung des Monobrom-thionaphthens (Formel V) gelang jetzt sehr leicht. Es ist ein stark lichtbrechendes, beinahe farbloses Öl, vom Sdp. 269° (752,5 mm), das bei der Aufbewahrung eine hellrote Farbe annimmt. Das Brom läßt sich weder beim Kochen mit starkem Alkali, noch beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali in zugeschmolzenem Rohr durch Hydroxyl ersetzen; es entstand also nicht das entsprechende Oxythionaphthen, analog wie die Chemischen Werke Ichendorf[2]) sowohl das α- wie auch das β-Bromnaphthalin in die entsprechenden Naphthole übergeführt haben. Wir erhielten hierdurch eine gut krystallisierende Säure vom Schmp. 125°, mit deren genauer Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

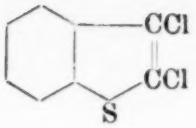
[1]) Ann. Chem. **357**, 412 (1907).
[2]) Frdl. **12**, 155.



V



VI

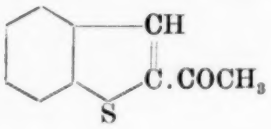


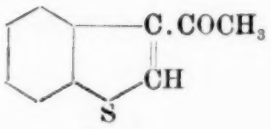
VII

Auch das in zentimeterlangen Nadeln krystallisierende Dibromthionaphthen (Formel VI) zeigte sich sehr resistent, sowohl gegen kochende konzentrierte Alkalilauge, wie gegen heiße, verdünnte (von 10—17 %) Salpetersäure.

Das Dichlorthionaphthen (Formel VII) wurde durch Einleiten von Chlor in eine Tetrachlormethanlösung des Thionaphthens dargestellt. Es siedet bei 125—127° (10 mm) und schmilzt bei 54°.

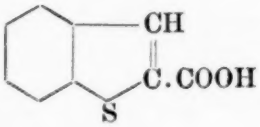
Es wurde noch das 3-Acetylthionaphthen oder Methyl-thionaphthylketon, welches ich schon 1893 in sehr kleinen Mengen in Händen hatte, nach Friedel-Crafts dargestellt. Es bildet feine, weiße Nadeln, die bei 64° schmelzen. Das Semicarbazon des Ketons schmilzt bei 244—245°. Was die Konstitution dieses Ketons betrifft, so hat man, wenn man die größere Reaktionsfähigkeit des Thiophenkerns im Vergleich mit dem Benzolkern in Betracht zieht, nur zwischen folgenden zwei Formeln zu wählen:



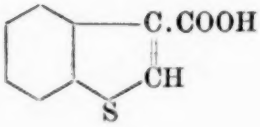


VIII

Daß die Formel VIII die richtige ist, geht daraus hervor, daß das Keton bei der Oxydation mit Natriumhypobromitlösung nicht die schon von Friedländer und Lenk dargestellte Thionaphthen-2-carbonsäure (Formel IX) vom Schmelzpunkt 114°, sondern eine neue Säure vom Schmp. 174—175° ergibt. Diese neue Säure ist also Thionaphthen-3-carbonsäure und besitzt die Formel X.



IX



X

Bei Sulfonierung ist es uns nur einmal gelungen, eine Monosulfosäure und einmal auch eine ziemlich reine Disulfosäure in Form ihrer Natriumsalze zu erhalten; gewöhnlich bekommt man aber eine Mischung von beiden.

Experimenteller Teil[1])

Nitrierung des Thionaphthens

Das Thionaphthen wurde in vierfacher Menge Eisessig gelöst und die Lösung unter Eiskühlung und Umrühren mit durch Eisessig verdünnter, rauchender Salpetersäure (1 : 1) — die durch Kochen von Stickoxyden befreit war — allmählich versetzt. Wenn man auf jedes Gramm Thionaphthen 1,5 ccm jener Salpetersäure nimmt, so geschieht die Nitrierung vollständig in 5—6 Stunden. Nach dieser Zeit gießt man die Mischung in Eiswasser, läßt bis zur vollständigen Abscheidung des festen Nitroproduktes stehen, filtriert ab und destilliert mit Wasserdampf. Das Nitrothionaphthen geht in etwas gelblichen, dünnen Nadeln über. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist es vollständig rein und schmilzt bei 78°. Ausbeute etwa 70 %.

0,1547 g gaben 0,3060 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
0,1448 g „ 9,65 ccm N bei 12,5° und 772 mm.

Berechnet für $C_8H_5SNO_2$:		Gefunden:
C	53,59	53,95 %
H	2,81	2,95 „
N	7,82	7,98 „

In ganz trockenem Zustande hält es sich sehr lange unverändert, in feuchtem Zustande färbt es sich dagegen ziemlich schnell rot.

Zwischenprodukt bei der Nitrierung

Hat man bei der Nitrierung weniger Salpetersäure und kürzere Zeit, als oben angegeben verwendet, so entsteht ein

[1]) Das zu diesen Versuchen verbrauchte sehr reine Tionaphthen ist uns in liebenswürdiger Weise von der Firma Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich geliefert worden, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

schwerlösliches, weißes, krystallinisches Zwischenprodukt. Aus Aceton oder Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 154,5°.

Es hatte saure Eigenschaften und ließ sich sogar mit der Natronlauge titrieren:

0,1050 g verbrauchten dabei 7,5 ccm n/10-Natronlauge.
0,1037 g gaben 0,2304 g CO_2 und 0,0439 g H_2O.
0,1552 g „ 7,5 ccm N bei 16° und 753 mm.
0,0723 g „ 3,3 ccm N „ 18° „ 754 mm.
0,0852 g „ 0,0781 g $BaSO_4$.

Gefunden: C 60,6 H 4,69 N 5,21 5,54 S 12,60%

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Siedepunktserhöhungsmethode gelang weder in Äther noch in Acetonlösung; denn es löst sich entweder kolloidal (in Äther) oder zersetzt sich beim Sieden der Lösung (in Aceton).

Es wird später genauer untersucht.

3-Amidothionaphthen (Formel IV)

Die Reduktion des Nitrothionaphthens geschah auf folgende Weise: 23 g Stannochlorid wurden in 25 g konz. Salzsäure gelöst und diese Lösung wurde unter Kühlung und Umschütteln zu einer Lösung von 2 g Nitrothionaphthen in 70 ccm Alkohol zugesetzt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich aus der Lösung ein schwer lösliches Zinndoppelsalz abgeschieden; bei noch längerem Stehenlassen scheidet sich noch etwas mehr ab. Das Doppelsalz wird abfiltriert und kann aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert werden.

Es bildet etwas graubraun gefärbte Nadeln, die bei 204° schmelzen.

0,1462 g gaben 0,0344 g SnO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2Cl_6Sn$:	Gefunden:
Sn 18,95	18,52%

Will man das freie Amidothionaphthen darstellen, so übersättigt man die obengenannte Reduktionsmischung nach 24stündigem Stehen unter Kühlung mit Natronlauge und unterwirft sie einer Destillation mit Wasserdampf. Nach den Alkoholdämpfen geht die freie Base als farbloses Öl über und hält sich in dieser Wassersuspension relativ lange unverändert. Versucht man sie aber durch Ätherextraktion zu isolieren, so

färbt sich die anfangs farblose ätherische Lösung sehr schnell rot; und noch schneller, wenn man versucht, den Äther aus der Lösung abzudampfen. Nicht einmal im Vakuum und im Kohlendioxydstrom gelang es, das freie Amidothionaphthen zu isolieren. Auch Friedländer[1]) erwähnt die Unbeständigkeit seines Amidothionaphthens.

Acetyl-amidothionaphthen (Formel II)

Wird die erwähnte Wassersuspension des Amidothionaphthens mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gut durchgeschüttelt, so krystallisiert daraus ein beständiges, gut krystallisierendes Acetylderivat. Aus heißem Wasser umkrystallisiert schmilzt es bei 166—167° und bildet silberglänzende Täfelchen.

0,1354 g gaben 0,3094 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.
0,1314 g „ 8,1 ccm N bei 16° und 764 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9ONS$:		Gefunden:
C	62,78	62,32 %
H	4,74	4,88 „
N	7,34	7,18 „

Benzoyl-amidothionaphthen (Formel III)

wurde durch Schütteln der alkalischen Wassersuspension der Base mit Benzoylchlorid auf gewöhnliche Weise dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 132°.

0,0772 g gaben 0,1991 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.
0,1004 g „ 4,8 ccm N bei 15° und 757 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}ONS$:		Gefunden:
C	70,82	70,34 %
H	4,36	4,20 „
N	5,52	5,57 „

Aus der verdünnten salzsauren Lösung des Amidothionaphthens versuchten wir noch mit konz. Kaliumcyanatlösung Thionaphthylharnstoff darzustellen, aber es entstand keine Fällung und weder die rein salzsaure Lösung des Amids noch die Mischung mit Kaliumcyanat ließ sich unverändert konzentrieren. Auch die Versuche zur Darstellung des Thionaphthylsulfoharnstoffs führten noch nicht zum Ziel.

---

[1]) Ann. Chem. **351**, 413 (1907).

Da die Überführung des Amidothionaphthens in die entsprechende Oxyverbindung durch Diazotierung und Kochen der Lösung nicht gelang (das Wasserdampfdestillat gab mit Ferrichlorid nur eine schwache Färbung, als Zeichen dafür, daß nur Spuren von phenolartigem Stoff entstanden waren), so wurde, wie schon im theoretischen Teil gesagt, das 3-Amidothionaphthen nach den Angaben von Friedländer (a. a. O.) dargestellt und gezeigt, daß dessen Acetylderivat bei derselben Temperatur von 166—167° schmolz (Friedländer gibt den Schmp. 169° an), wie unser Acetylamidothionaphthen, und mit dem unsrigen gemischt keine Schmelzpunktsdepression hervorrief. Also ist auch unsere Base: 3-Amido-thionaphthen.

Sulfonierung des Thionaphthens

Das durch Reduktion am 3-Oxythionaphthen nach Friedländer dargestellte Thionaphthen wurde allmählich und unter Kühlung mit 75 prozent. Schwefelsäure versetzt und dann längere Zeit damit geschüttelt. Die Lösung wurde dann mit Bariumcarbonat neutralisiert, aus dem Filtrat das Barium mit Natriumcarbonat gefällt, und die Lösung zur Trockne eingedampft. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielt man das Natriumsalz der Monosulfosäure $C_8H_5S.SO_3Na$ in mikroskopischen Blättchen. Natriumgehalt des Salzes: 9,94 und 10,02%; statt 9,75% berechnet.

Trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen ist es uns später nicht gelungen, aus dem technischen Thionaphthen die Monosulfosäure zu erhalten, sondern wir bekamen gewöhnlich eine Mischung von Mono- und Disulfosäure. Nur einmal (mit 95 prozent. Schwefelsäure während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt) bekamen wir eine ziemlich reine Thionaphthen-disulfosäure, $C_8H_4S(SO_3H)_2$. Gefundener Natriumgehalt des Salzes: 13,1%; statt 13,6% berechnet.

3-Monobromthionaphthen (Formel V)

In eine Lösung von 10 g Thionaphthen in Chloroform wurde eine ebensolche Lösung von 12 g Brom allmählich zugetropft. Die Substitutionsreaktion beginnt sogleich unter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen. Die Mischung ließ man

über Nacht stehen, wusch dann die Chloroformlösung mit Wasser aus, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte im Vakuum. Nach dem Abdunsten des Chloroforms destillierte das gebildete Monobromthionaphthen als ein beinahe farbloses, stark lichtbrechendes Öl vom Sdp. 136—137° unter einem Druck von 13 mm über. Bei gewöhnlichem Druck (752,5 mm) siedet es unzersetzt bei 269°. Auch mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Bei Aufbewahrung nimmt es eine hellrote Farbe an. Spez. Gewicht ist: $D_4^{20} = 1{,}6294$.

0,1514 g gaben (nach Carius) 0,1342 g AgBr.
0,1870 g „ (nach Carius) 0,1656 g AgBr.

Berechnet für C_8H_5SBr:		Gefunden:	
Br	37,54	37,74	37,68 %

Um die Reaktionsfähigkeit des Bromatoms in dieser Bromverbindung[1]) zu prüfen, wurde 1 g davon mit 30 prozent. Natronlauge ungefähr 40 Stunden lang gekocht. Nach dieser Behandlung konnte noch das ursprüngliche Quantum Bromthionaphthen unverändert mit Wasserdämpfen überdestilliert werden und die zurückgebliebene Alkalilösung gab beim Ansäuern keine Spur von Phenol.

Wie bekannt, geht das α-Bromnaphthalin, mit welchem unsere Bromverbindung zu vergleichen ist, beim Erhitzen mit Alkalilauge im geschlossenen Rohr bis 300° in das α-Naphthol über, und da es den Chemischen Werken Ichendorf[2]) gelungen ist, α-Bromnaphthalin, insbesondere durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali im Autoklav, in das α-Naphthol überzuführen, studierten wir auch:

Die Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf das 3-Bromthionaphthen

4 g Bromthionaphthen wurden in einem zugeschmolzenen Rohre mit 3 g Kaliumhydroxyd und 8 g Methanol während 36 Stunden auf 200—210° erhitzt. Das rotbraune Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, wobei eine milchige

[1]) Es ist uns später gelungen, das Bromthionaphthen auch zu grignardieren und wir haben schon daraus die entsprechende Säure, Aldehyd und Homologe des Thionaphthens dargestellt.

[2]) Friedländer 12, 155.

Emulsion entstand, und mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging etwa 0,5 g unverändertes Bromthionaphthen über. Die jetzt klar gewordene alkalische Lösung im Destillationskolben wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei wieder eine milchige Trübung entstand, und die Wasserdampfdestillation fortgesetzt. Es ging dabei nur sehr langsam etwas Substanz über, welche in der Vorlage in zentimeterlangen Nadeln auskrystallisierte. Dieselbe gut krystallisierende Substanz schied sich aus dem Destillationskolbeninhalt beim Erkalten aus. Sie wurde durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht, und die letztgenannte von braunen, harzigen Verunreinigungen abfiltriert. Nach dem Erkalten wurde die auskrystallisierte Säure filtriert, mit dem überdestillierten Teil vereinigt und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man kleine, weiße Schuppen, die bei 125° schmelzen und in Sodalösung löslich sind.

0,1047 g gaben 0,2279 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,0915 g „ 0,2001 g CO_2 „ 0,0457 g H_2O.
0,0884 g „ 0,1929 g CO_2 „ 0,0425 g H_2O.
0,0522 g „ (nach Carius) 0,0616 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{10}SO_2$:		Gefunden:		
C	59,24	59,67	59,37	59,52 %
H	5,54	5,59	5,60	5,38 „
S	17,60	17,39	—	— „

0,1096 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 6,0 ccm n/10-Kalilauge; ber. 6,02 %.

0,1049 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 5,7 ccm n/10-Kalilauge; ber. 5,76 %.

0,022 g Subst. mit 0,2360 g Campher gaben eine Depression von 20° nach Rast, entsprechend einem Molekulargewicht von 187; berechnet für $C_9H_{10}SO_2$ wäre es 182,1.

Also führt sowohl die Elementaranalyse, die Titrierung, wie auch die Molekulargewichtsbestimmung zu dem merkwürdigen Resultat, daß hier eine Kohlenstoff- und Wasserstoffreichere Verbindung entstanden ist.

Ich könnte vielleicht schon jetzt eine Erklärung für diese abnorme Reaktion geben, ziehe es aber vor, damit zuzuwarten, bis ich noch mehr experimentelle Grundlagen für meine Hypothese besitze.

Dibromthionaphthen (Formel VI?)

Das Dibromsubstitutionsprodukt des Thionaphthens wurde nach meinen früheren Angaben (a. a. O.) mit Bromwasser dargestellt. Ausbeute quantitativ. Der Schmelzpunkt wurde, da wir jetzt mit viel größerer Mengen arbeiten konnten, etwas höher gefunden, nämlich 57,5°, statt 55,5°.

0,0684 g gaben 0,0885 g AgBr.
0,0835 g „ 0,1077 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_4SBr_2$:		Gefunden:	
Br	54,79	55,06	54,89 %

Beim 40 stündigen Kochen mit 30 prozent. Kalilauge blieb die Substanz unverändert. Ebenso resistent zeigte sie sich gegen Salpetersäure; denn nach einem wochenlangen Erwärmen, zuerst mit 10 prozent. und dann mit 17 prozent. Salpetersäure, blieb sie immer noch unverändert.

Dichlorthionaphthen (Formel VII?)

In eine Lösung von 1 g Thionaphthen in etwas Tetrachlormethan wurde ein langsamer Strom von trockenem Chlor während einer $^1/_2$ Stunde eingeleitet. Dabei erwärmte sich die Lösung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückgebliebene dicke, rötliche Öl im Vakuum destilliert. Es ging dabei als hellgelbes Öl bei 125—127° (10 mm) über, und erstarrte in der Vorlage (Ausbeute 1,1 g). Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es ganz ähnliche Nadeln wie die entsprechende Bromverbindung und schmilzt bei 54°.

0,0876 g gaben (nach Carius) 0,1232 g AgCl.
0,0667 g „ (nach Carius) 0,0942 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_4SCl_2$:		Gefunden:	
Cl	34,65	34,78	34,92 %

Methyl-thionaphthylketon (Formel VIII)

In eine Lösung von 10 g Thionaphthen und 6 g Acetylchlorid in absolutem Schwefelkohlenstoff wurden, unter guter Eiskühlung und unter peinlichster Vermeidung von Feuchtigkeit, 5 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingeführt. Schon nach Einführen der ersten Portion

färbte sich die Lösung dunkel. Nach 2 Stunden, als die ganze Menge des Aluminiumchlorids eingetragen war, wurde die Temperatur sehr langsam auf 8—10° erhöht, wobei sich die Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar machte. Die Reaktionsmischung wurde von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und, da nach 24 Stunden die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde die Temperatur auf 40° erhöht und auf dieser Temperatur noch einige Stunden gehalten. Hierauf wurde die teigige Reaktionsmasse mit Eiswasser und einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure umgeschüttelt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei gingen natürlich das noch unverändert gebliebene Thionaphthen und der Schwefelkohlenstoff über, wogegen das erwartete Keton mit den Nebenprodukten im Destillationskolben zurückblieb, und aus dem Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die rotgefärbte ätherische Lösung wurde dann mit Chlorcalcium getrocknet, das Lösungsmittel daraus abdestilliert und der rote, dickflüssige Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Zwischen 165° und 170° (13 mm) ging dann ein hellgelbes, in der Vorlage krystallinisch erstarrendes Öl über, aber ein großer Teil destillierte erst bei über 200° und bestand aus komplizierten, hochmolekularen Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden. Die letztgenannten bilden sich sehr leicht in großen Mengen, falls die Reaktion schneller, und bei höherer Temperatur, als oben angegeben, ausgeführt wird. Die höchste Ausbeute des Ketons, die wir erreichen konnten, betrug 30% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Methyl-thionaphthylketon feine, weiße Nadeln, die bei 64° schmelzen.

0,1222 g gaben (nach Carius) 0,1638 g $BaSO_4$.
0,1033 g „ (nach Carius) 0,1394 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_8SO$:		Gefunden:	
S	18,21	18,41	18,53%

Semicarbazon des Methyl-thionaphthylketons

1 g Keton wurde in etwas Alkohol gelöst und die Lösung mit der konz. wäßrigen Lösung von 0,65 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,65 g geschmolzenem Kaliumacetat versetzt. Schon nach einigen Minuten fiel das gebildete Semicarbazon aus,

wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dann feine, glänzende Körnchen, die bei 244—245° schmelzen und in gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in heißen, sehr schwer löslich sind.

0,1367 g gaben 21,8 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}SON_3$:		Gefunden:
N	18,12	18,39 %

Oxydation des Methyl-thionaphthylketons mit Natriumhypobromit

3 g Methyl-thionaphthylketon wurden in Wasser und etwas Benzin suspendiert und in diese Mischung 100 ccm einer Hypobromitlösung (dargestellt aus 18 g Natriumhydroxyd, 175 ccm Wasser und 23 g Brom) unter Umschütteln eingetropft. Die Mischung wurde dann noch etwa 15 Stunden mit der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde von dem gebildeten Bromoform und Tetrabrommethan abfiltriert und aus dem Filtrat die entstandene Säure mit Salzsäure frei gemacht. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde sie aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt man kleine Krystallkörnchen, die bei 174—175° schmolzen. Die neue Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und löst sich nur spurenweise in Wasser.

0,0584 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 3,28 ccm n/10-Kalilauge; ber. für $C_8H_5S.COOH$: 3,28 ccm.

0,0997 g gaben (nach Carius) 0,1299 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_6SO_2$:		Gefunden:
S	18,00	17,89 %

Die Säure ist mit keiner bis jetzt bekannten Säure identisch und hat, wie im theoretischen Teil näher erörtert worden ist, die Formel X; sie ist also Thionaphthen-3-carbonsäure.

Bei der Ausführung der Versuche wurde ich von den Dipl.-Ingenieuren E. Henttu und S. Weckman bestens unterstützt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Über deutsches, ätherisches Gartennelkenextraktöl

Von **W. Treff** und **H. Wittrisch**

(Eingegangen am 30. April 1929)

Vor einigen Jahren berichteten wir gemeinsam mit F. Ritter in dieser Zeitschrift [1]) über Herstellung und Eigenschaften einiger noch unbekannter ätherischer Blütenextraktöle aus in Deutschland kultiviertem Planzenmaterial. Das ätherische Extraktöl der Gartennelke (Dianthus caryophyllus L.) gewann damals unser besonderes Interesse nicht nur infolge seines bestechend blumigen Nelkengeruches, als vor allem wegen des Umstandes, daß die Eigenschaften des Öles eine besonders geartete Zusammensetzung vermuten ließen. Auch schien es uns lohnend, den bisher noch nicht versuchten Nachweis zu führen, wieweit der Geruch der Blüte der Gartennelke mit dem im Allgemeincharakter zwar sehr ähnlichen, aber immerhin doch wesentlich verschiedenen der Gewürznelke in materiellen Zusammenhang zu bringen war. Dank der für die deutsche Landnelke in den letzten Jahren günstigen Anbauverhältnisse stand uns auf den Riesaer Versuchsfeldern der Firma Heine & Co. A.G. ein Material zur Verfügung, dessen unbedingt zuverlässige Beschaffenheit die Grundlage für den gewünschten experimentellen Nachweis obiger Geruchszusammenhänge abgab.

Da der Gehalt an „Riechstoffen“ im Extraktöl relativ gering ist, war die Verarbeitung einer immerhin bedeutenden Blütenmenge erforderlich. Wir beschränken uns bei der Veröffentlichung unserer Ergebnisse im wesentlichen auf die Bestandteile, deren Nachweis mit Sicherheit gelang, und behalten uns vor, die Untersuchung noch eingehender zu gestalten, sobald die Möglichkeiten dazu gegeben sind.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **113**, 355 (1926).

Die Blüten, welche zur Verarbeitung gelangten, waren von der früher angegebenen Beschaffenheit.[1]) Die Extraktion erfolgte auf die ebenfalls schon beschriebene Weise.[2]) Die Reinigung des ätherischen Öles und die Entfernung der beigemengten geruchlosen Wachse und Paraffine konnte aber gründlicher durchgeführt werden als mit der kleinen Menge unseres ersten Versuches. Die unten angeführten Konstanten machen deshalb größeren Anspruch auf Zuverlässigkeit, stützen aber die alten Angaben recht gut.

Aus 2840 kg Blüten wurden erhalten:

8,00 kg = 0,289 % Extrakt konkret
2,5 „ = 0,088 „ „ pur.
122,65 g = 0,0432 ‰ ätherisches Öl.

Eigenschaften des ätherischen Öles:

Spezifisches Gewicht bei 15° . . .	1,0375
Optische Drehung ($\alpha_{D_{100}}$)	− 0° 39′
Sänrezahl	16,8
Esterzahl	131,6
Acetylzahl	247,8

Experimenteller Teil

Da eine Vorfraktionierung wenig aussichtsreich erschien, wurden ohne weiteres 100 g des ätherischen Öles in der doppelten Menge Äther gelöst und durch wiederholtes Abschütteln mit je 3 g Natriumbisulfitlauge (30° Bé) und je 5 g 7 prozent. Natriumbicarbonatlösung von Aldehyden und Säuren befreit. Die geringen Mengen in Reaktion getretener Bestandteile waren zur Charakterisierung ungenügend.

Phenole

Größere Wirkung hatte die nun folgende wiederholte Behandlung mit verdünnter Natronlauge. Zur Schonung empfindlicher Bestandteile wurde sie möglichst schnell und bei guter Kühlung durchgeführt. Zu den ersten Abschüttelungen kam eine 3 prozent., später eine 10 prozent. wäßrige Natronlauge

[1]) A. a. O. S. 358.
[2]) Dies. Journ. [2] **69**, 256—258 (1904); **113**, 356 (1926).

in Anwendung. Die Abtrennung der alkalilöslichen Anteile aus der ätherischen Lösung gelang vollkommen.

Geringe Mengen eines entstandenen unlöslichen Niederschlages konnten durch Filtration abgetrennt werden, er erwies sich als salicylsaures Natron (Schmelzpunkt der Säure 155°, violette Farbreaktion mit wäßriger Eisenchloridlösung). Die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern in Freiheit gesetzten Phenole bedurften zur Reinigung einer nochmaligen Umlösung aus verdünnter 3—5 prozent. Natronlauge. Sie ergab nach dem Ansäuern und Abäthern 30,2 g Phenole, die kleine Mengen eines Phenolcarbonsäureesters enthielten. Zu seiner Verseifung wurde mit 25 prozent. wäßriger Kalilauge erwärmt und zum Schluß ein kleiner Teil abdestilliert. Es gingen bei 70° einige Tropfen einer brennbaren, in Wasser löslichen Flüssigkeit über, die mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann deutlich den Geruch nach Benzoesäure-methylester zeigte. Aus Substanzmangel war der genauere Nachweis des Methylalkohols nicht möglich. Durch Einleiten gasförmiger Kohlensäure in die alkalische Lösung konnten das Phenol und darauf mit verdünnter Mineralsäure die freie Carbonsäure abgetrennt und durch Extraktion mit Äther entfernt werden. Die Menge der Säure betrug 0,6 g, sie erwies sich nach Umkrystallisation als Salicylsäure vom Schmp. 155° und zeigte die ihr eigentümliche Eisenchloridreaktion.

Das Phenol (28,8 g) wurde zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert und im Vakuum fraktioniert:

Fraktion 1:	Sdp. 3 mm,	87—100°,	$d_{15} = 1{,}076$	1,55 g
„ 2:	„ 3 mm,	100—100,5°,	$d_{15} = 1{,}074$	4,45 g
„ 3:	„ 3 mm,	100,5—102,5°,	$d_{15} = 1{,}0718$	6,70 g
„ 4:	„ 3 mm,	102,5—103,5°,	$d_{15} = 1{,}0715$	13,20 g
			Rückstand	0.60 g
				26,50 g

Die Fraktionen 3 und 4 haben das spezifische Gewicht des Eugenols.[1]) Aus ihnen hergestellte Benzoate schmolzen bei 69—70°[2]) und Phenylurethane bei 95,5—96°[3]), sind also mit den entsprechenden Derivaten des Eugenols identisch.

[1]) Eykman, Ber. **23**, 862 (1890).
[2]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. I, 610.
[3]) Snape, Ber. **18**, 2432 (1885).

Benzoat vom Schmp. 69—70°:
0,1326 g verbrauchten zur Verseifung 4,93 ccm n/10-Kalilauge.

Eugenolbenzoat:	
Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden:
Äquiv.-Gew. 268,2	268,9

Phenylurethan vom Schmp. 95,5—96°:
0,1663 g gaben 7,7 ccm N bei 26° und 752 mm.

Eugenolphenylurethan:		
Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
N	4,90	5,06 %

Spuren eines anderen in den Vorläufen enthaltenen Phenols sind der Menge nach so gering, daß der Versuch einer Identifizierung erfolglos blieb.

Primäre Alkohole

Die Ätherlösung der mit Natronlauge nicht in Reaktion getretenen Ölbestandteile wurde nach Neutralisation vom Lösungsmittel befreit. Es verblieben 69 g Öl, welche mit gleichen Teilen Benzol und fein gepulvertem Phthalsäureanhydrid [1]) 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, reichliche Mengen eines sauren Phthalsäureesters lieferten, dessen Reinigung durch Extraktion seiner wäßrigen Alkalisalzlösung mit Schwefeläther erfolgte. Die Verseifung des Phthalsäureesters mit alkoholischer Kalilauge lieferts 9 g eines rosig riechenden Alkoholgemisches, von dem bei der Wasserdampfdestillation ein großer Teil im Destillationswasser gelöst blieb und daraus erst nach Absättigen mit Pottasche durch Ausäthern gewonnen werden konnte. Mit gleichen Teilen wasserfreiem Chlorcalcium traten die Alkohole gut in Reaktion. Die Chlorcalciumverbindung wurde mit Petroläther gründlich ausgewaschen und mit Eisstücken zerlegt. Es resultierten 4 g eines Alkohols, dessen spez. Gew. $d_{15} = 1{,}024$, dem des Phenyläthylalkohols entsprach.[2]) Das Phenylurethan hat Krystallform und Schmelzpunkt = 80° des Phenyläthyl-phenyl-urethans[3]):

0,1228 g gaben 6,9 ccm N bei 25° und 744 mm.

Phenyläthyl-phenyl-urethan:	Ber. f. $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gef.:
N	5,8	6,10 %

[1]) Stephan, dies. Journ. [2] **60**, 248 (1899); **62**, 523 (1900).
[2]) Grignard, Compt. rend. **141**, 44 (1905, II).
[3]) Gildemeister u. Hoffmann, 3. Aufl. I, S. 449.

Auch die im Waschpetroläther gelösten alkoholischen Bestandteile (3,5 g) enthalten noch reichliche Mengen Phenyläthylalkohol. Sie sieden in der Hauptfraktion unter 5 mm Druck bei 104—115° und haben das spez. Gew. $d_{15} = 0{,}9165$. Die Titration mit einer normalen Bromlösung in Chloroform erweist die Anwesenheit ungesättigter Bindungen, wohl eines rosig riechenden Terpenalkohols.

Ester

Das bei Entfernung der primären Alkohole mit Phthalsäureanhydrid nicht in Reaktion zu bringende Öl wog 60 g und hatte folgende Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht	$d_{15} = 1{,}0285$
Optische Drehung	$\alpha_{D_{100}} = -1°\,20'$
Esterzahl	= 215

Ein Versuch, darin Ketone nachzuweisen, hatte insofern Erfolg, als nach wochenlangem Stehen der alkoholischen Lösung mit essigsaurem Semicarbazid bei der Wasserdampfdestillation des ausgefällten und neutral gewaschenen Öles ein nichtflüchtiges Harz in geringer Menge als Kolbenrückstand blieb, das beim Behandeln mit warmer, verdünnter Schwefelsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation Tropfen eines Öles von angenehmem Geruch lieferte. Durch nochmalige Behandlung dieses Öles mit Semicarbazid konnten auch Spuren eines krystallinischen Semicarbazons zur Abscheidung gebracht werden, dessen Schmelzpunkt nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 95—96° lag.

Die Eigenschaften der übrigen Bestandteile waren durch die Semicarbazidbehandlung wenig verändert worden.

Spezifisches Gewicht	$d_{15} = 1{,}041$
Optische Drehung	$\alpha_{D_{100}} = -1°\,30'$
Esterzahl	= 224

32,4 g davon lieferten durch Fraktionieren im Vakuum folgende Anteile:

Fraktion 1:	Sdp. 7 mm, 95—142°, $d_{15} = 0{,}964$ . . .	3,30 g
„ 2:	„ 7 mm, 142—165°	3,30 g
„ 3:	„ 7 mm, 165—180°, $d_{15} = 1{,}058$ . . .	19,20 g
„ 4:	„ 7 mm, 180—225°, $d_{15} = 1{,}091$ . . .	5,50 g
Rückstand		0,90 g
		32,20 g

Da berücksichtigt werden mußte, daß sich in den hochsiedenden Fraktionen, aus dem Ausgangsmaterial stammende, geruchlich wertlose Pflanzenwachse angereichert haben konnten, wurden die Fraktionen 2—4 vereinigt und mit der doppelten Menge 90 prozent. Methanols unter Eiskühlung geschüttelt. In der Tat ließen sich im Methanol unlösliche Anteile abtrennen. Die gelösten lieferten bei der Vakuumdestillation einen Mittellauf von schwachem Geruch:

Sdp. 10 mm, 167—170°, $d_{15} = 1{,}116$, E.Z. = 263,2 . . . 4,60 g,

in dem ein relativ einheitlicher Ester vorliegt. Bevor wir auf seine nähere Untersuchung eingehen, ist es nötig, die Weiterverarbeitung der restlichen Anteile von Fraktion 2—4 zu schildern. 22,2 g wurden mit alkoholischer Kalilauge warm verseift. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse ergab ein

esterfreies Öl von rosigem Geruch	12,25 g
krystallinische Säuren	9,50 g
	21,75 g

Die Säuren ließen sich durch Umkrystallisation aus Wasser reinigen und mit Methanol und Schwefelsäure in ihre Methylester überführen. Beim Abschütteln dieser Ester mit kalter 10 prozent. Natronlauge ging ein kleiner Teil in Lösung und konnte nach dem Ansäuern im wesentlichen als Salicylsäuremethylester, zum Teil auch als Salicylsäure abgetrennt werden. Als durch Natronlauge unangreifbar hinterblieb reiner Benzoesäure-methylester. Ausbeuten:

Benzoesäure-methylester $d_{15} = 1{,}09$ [1]	8,0 g
Salicylsäure-methyleser	0,9 g

Daraus ergibt sich ein Mischungsverhältnis der Rohsäuren von etwa 8:1. Die aus den Estern isolierten Säuren sind hochgradig rein.

Benzoesäure (aus Wasser in glänzenden Blättchen) Schmp. = 121°.[2])
0,2938 g verbrauchten zur Neutralisation 24,15 ccm n/10-Kalilauge.

Berechnet für $C_7H_6O_2$:	Gefunden:
Äquiv.-Gew. 122,1	121,7

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1174 (1896).
[2]) Kopp, Ann. Chem. **94**, 303 (1855).

Salicylsäure (aus Petroläther in Nadeln) Schmp. = 155°.[1])
0,0807 g verbrauchten zur Neutralisation 5,86 ccm n/10-Kalilauge.

Berechnet für $C_7H_6O_3$:		Gefunden:
Äquiv.-Gew.	138,05	137,7

Dem bei der Verseifung entstandenen Neutralöl, in welchem die alkoholischen Bestandteile der ursprünglichen Ester zu suchen waren (12,25 g), wurden durch Behandlung mit gleichen Teilen Benzol und Phthalsäureanhydrid die primären Alkohole entzogen.

Primäre Alkohole	7,20 g
Abfallöl (d_{15} = 0,948)	5,— g

Vakuumdestillation der primären Alkohole:

Vorlauf:	Sdp. 18 mm, 95—102° (rosiger Geruch) . .	0,50 g
Mittellauf:	„ 18 mm, 102—105°, d_{15} = 1,042 . . .	5,50 g

Der Vorlauf enthielt zum Teil einen mit Chlorcalcium nicht reagierenden, bromaddierenden Alkohol, anscheinend wieder der Terpenreihe. Die glatt sich bildende Chlorcalciumverbindung des Mittellaufes hingegen liefert:

Benzylalkohol in hoher Reinheit d_{15} = 1,050 [2])
Identifiziert wurde er durch sein Phenylurethan vom Schmp. = 78° [3])

und die Oxydation zu Benzaldehyd, dessen Semicarbazon bei 213—214° schmolz [4]) und folgenden Analysenwert ergab:

0,0947 g gaben 21,9 ccm N bei 21,5° und 752 mm.

Berechnet für $C_8H_9ON_3$:		Gefunden:
N	25,8	25,85 %

Der im freien Zustande vorher nachgewiesene Phenyläthylalkohol konnte in veresterter Form nicht beobachtet werden; eine immerhin auffallende Erscheinung. Die Phenylurethane des Benzylalkohols und des Phenyläthylalkohols schmelzen nahe beieinander (Schmp. 78° bzw. 80°). Ihre Löslichkeit in Petroläther sowie die Krystallformen, in denen sie sich aus diesem Lösungsmittel abscheiden, sind aber so typisch verschieden, daß eine Verwechslung nicht in Frage kommt.

---

[1]) Hübner, Ann. Chem. **162**, 74 (1872).
[2]) Kopp, Ann. Chem. **94**, 314 (1855).
[3]) Gildemeister u. Hoffmann, 3. Aufl. I, S. 447.
[4]) Thiele, Ann. Chem. **270**, 34 (1892).

Das Verseifungsergebnis der in Methanol löslichen, reinsten Esterfraktion ist ein ähnliches. Aus 3 g wurden durch Einwirkung methylalkoholischer Kalilauge erhalten:

Neutralöl, $d_{15} = 1{,}026$	1,5 g
Aus $CaCl_2$-Verbindung geruchschwacher Alkohol: $d_{15} = 1{,}050$	
Phenylurethan, Schmp. = 78°	
Benzaldehydsemicarbazon, Schmp. = 213°	
Säuren	1,5 g
Trennung über die Methylester:	
Benzoesäure-methylester, $d_{15} = 1{,}090$ [1]	1,3 g
Benzoesäure, Schmp. = 120—121°	
Salicylsäure-methylester	0,2 g
Salicylsäure, Schmp. = 155° (violette Eisenchloridreaktion).	

Demnach ist Benzoesäure-benzylester als wesentlicher Bestandteil eines weiteren Blütenöles mit Sicherheit nachgewiesen worden. Bisher wußte die Literatur von seinem Vorkommen im Hyazinthenöl[2]), Tuberosenblütenöl[3]) und Ylang-Ylangöl.[4]) Benzylsalicylat, das bisher noch nicht in Blütenölen aufgefunden wurde, scheint mit Sicherheit vorhanden zu sein.

Als Hauptergebnis unserer Untersuchung hat der Beweis zu gelten, daß Eugenol ein Hauptbestandteil des Gartennelkenextraktöles ist. Die nachgewiesenen Verbindungen dürften in etwa folgenden Mengen im deutschen ätherischen Gartennelkenblütenextraktöl vorhanden sein:

Eugenol	30 %
Phenyläthylalkohol	7 „
Benzylbenzoat	40 „
Benzylsalicylat	5 „
Methylsalicylat	1 „
Unbekannte Bestandteile	17 „
	100 %

Gröba und Leipzig, den 23. April 1929. Chemisches Laboratorium von Heine & Co. A.G.

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1174 (1896).
[2]) Enklaar, Chem. Weekblad **7**, 1 (1910).
[3]) Hesse, Ber. **36**, 1465 (1903).
[4]) Ber. Schimmel & Co., Oktober 1901, 58.

Mitteilung aus den Laboratorien für technische und für theoretische Chemie der Universität Genf

Chlorierung von Naphthalin in Lösung

Von **P. Ferrero** und **M. Fehlmann**

(Eingegangen am 21. Mai 1928)

Traubenberg und Wassermann haben in dieser Zeitschrift vom November 1928[1]), datiert vom 17. August 1918, eine Arbeit veröffentlicht über die Chlorierung von Naphthalin in Benzollösung. Sie wurde ausgeführt im Laboratorium der Chem. Fabrik in Rubeschnoje (U.S.S.R.). Nach dieser Arbeit erhält man ausgezeichnete Ausbeuten an α-Chlornaphthalin, wenn man die Chlorierung in der Kälte und in Gegenwart von Eisen als Katalysator durchführt (mehr als 90% des in Reaktion getretenen Naphthalins). Die Autoren weisen auf eine Arbeit hin von Ferrero und Wunenburger über ein Chlorierungsverfahren von Naphthalin in gasförmigem Zustande, erschienen in Helv. Chim. Acta **11**, 416 (datiert vom 17. März 1928), und beanspruchen die Priorität für sich mit dem Hinweis, daß ihr Chlorierungsverfahren früher ausgearbeitet worden sei.

Wir müssen diese von Traubenberg und Wasserman beanspruchte Priorität über das Chlorierungsverfahren von Naphthalin, besonders in Benzollösung, anfechten. Denn nach der Untersuchung der Chlorierung von Naphthalin in gasförmigem Zustande sind wir dazu auch übergegangen, diese Chlorierung in Lösung zu studieren. Wir haben diese zweite Untersuchung in unserer Veröffentlichung mit Wunenburger angekündigt[2]), aber sie wurde im Auszuge des Zentralbl. **1928**, I, S. 2822 nicht angeführt. Wir nehmen deshalb an, daß diese Ankündigung Traubenberg und Wasserman entgangen ist.

Wir erwähnen hier einige Daten, um unsern Anspruch auf Priorität zu rechtfertigen:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **120**, 177—178 (1928).

[2]) Siehe auch Ferrero u. Fehlmann, Helv. Chim. Acta **11**, 775.

Chlorierung von Naphthalin in gasförmigem Zustande: 15. Juli 1927 Hinterlegung der Schweiz. Patentanmeldung Nr. 42 645 (Ferrero und Wunenburger), 3. Sept. 1927 Veröffentlichung vor der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft in Basel (siehe Auszug der Akten, Basel 1927, II. Teil, S. 136—137), 1927 Veröffentlichung der Arbeit zur Erlangung der Doktorwürde von R. Wunenburger.

Chlorierung von Naphthalin in Lösung: 1. Dezember 1927 Veröffentlichung vor der Société de Physique et d'Histoire Naturelle von Genf (siehe Ferrero, Wunenburger und Fehlmann, Auszug der Comptes Rendus des Séances **44**, Nr. 3, S. 170, Aug.-Dez. 1927), 17. Februar 1928 Hinterlegung des Plis Cacheté Nr. 1961 bei der Schweiz. Chem. Gesellschaft, 30. April 1928 Hinterlegung der Schweiz. Patentanmeldung Nr. 56402 (Ferrero und Fehlmann), März 1928 Annahme der Arbeit von M. Fehlmann durch die Faculté des Sciences der Universität Genf, veröffentlicht in extenso im Mai 1928.

Neben der Veröffentlichung der Arbeit in extenso haben wir von weiteren Veröffentlichungen in Zeitschriften abgesehen wegen der Patentanmeldung und wegen Versuchen, die in der Industrie durchgeführt worden sind.

Wir weisen jetzt auf die ausführliche Wiedergabe unseres Chlorierungsverfahrens hin, die wir in der Helv. Chim. Acta[1]) haben erscheinen lassen. Die Literaturangaben sind darin enthalten über die Chlorierung von Naphthalin zur Herstellung von α-Chlornaphthalin, das Ziel, das wir verfolgt haben, und wie wir dazu gekommen sind, Naphthalin in Lösung zu chlorieren. Im experimentellen Teil sind die Versuchsreihen angeführt, die uns auch gezeigt haben, daß Benzol, oder noch besser Chlorbenzol, als Lösungsmittel die besten Ausbeuten ergeben. Wir müssen hier bemerken, daß die von Traubenberg und Wasserman angegebenen Bedingungen zur Herstellung von α-Chlornaphthalin nicht die besten sind. Unsere Versuche, sowie die Angaben der Literatur zeigen, daß Kälte und Gegenwart von Eisen als Katalysator die Polychlorierung begünstigen.

Schwarzer[2]) erhielt in der Kälte und in Chloroformlösung Additionsprodukte, die sich in Gegenwart von Alkalien und in der Hitze in Dichlornaphthaline umwandelten. Die B.A.S.F.[3]) kommt zum gleichen Resultat, wenn sie die Chlo-

[1]) Eingegangen am 9. April bei der Redaktion.
[2]) Ber. **10**, 377 (1877).
[3]) D.R.P. 234912.

rierung in Tetrachlorkohlenstoff vornimmt in Gegenwart von Eisenchlorid und in der Kälte. Kürzlich veröffentlichte die British Dyestuffs Corporation[1]) eine Chlorierung in geschmolzenem Naphthalin bei Gegenwart von Eisenchlorid zur Herstellung von Polychlornaphthalinen. Die folgenden Zahlen zeigen, daß auch mit den günstigen Lösungsmitteln, Benzol und Chlorbenzol, die Kälte und das Eisenchlorid die Herstellung von α-Chlornaphthalin ungünstig beeinflussen.

I. Einfluß der Temperatur bei der Chlorierung

a) Ohne Katalysator

Temp.	Lösungsmittel	α-Chlorn.-% auf angew. $C_{10}H_8$	α-Chlorn.-% auf reag. $C_{10}H_8$	Dichlor in %	Trichlor in %
25°	4—500 ccm C_6H_6	50	55	viel	viel
41	auf 2 Mol. Naph-	56	63	„	„
56	thalin	60	72	„	„
78		62	80	5	16
126	4—500 ccm C_6H_5Cl	72	85	6	9

In der Kälte und in Abwesenheit von Jod bilden sich große Mengen von Additionsverbindungen, die bei der Destillation in Polychlornaphthaline übergeführt werden.

b) In Gegenwart von Jod

14°	500 ccm C_6H_5Cl auf 2 Mol. Naphthalin	70	77	11	12
55		73	82	9	6
75		76	86	7	4
100		79	89	8	2
126		81	91	8	1

II. Einfluß der Gegenwart von Jod und $FeCl_3$ bei 126°

0,5 % Jod	400 ccm C_6H_5Cl auf 2 Mol. Naphthalin	80	92	5	1
0,5 % $FeCl_3$		68	80	14	4
—		72	85	6	9

Die Temperaturerhöhung erweist sich also bis zu einem gewissen Grade günstig, und infolgedessen erhält man bessere Ausbeuten in Chlorbenzollösung (bei 126—128°) als in Benzollösung (bei 80°).

[1]) E.P. 291849 und 292056; Chem. Zentralbl. **1928**, II, 2286.

Jod erweist sich als der spezifische Katalysator für die Monochlorierung, wie wir es schon früher gezeigt haben.[1]) Wir erwähnen noch, daß es vorteilhafter ist, die Chlorierung ohne Katalysator vorzunehmen als in Gegenwart von $FeCl_3$, sofern man wie hier ein Monochlorderivat zu erhalten wünscht, weil dieser Katalysator (und eben auch Jod–Eisen-Mischungen) die Polychlorierung begünstigt.

Wir haben die gleiche Beobachtung gemacht wie Traubenberg und Wasserman, daß eine Verdünnung von 250 ccm pro Mol. Naphthalin am vorteilhaftesten ist, und daß unter diesen Umständen, selbst bei Anwesenheit eines Katalysators, Benzol oder Chlorbenzol bei der Chlorierung unangegriffen bleiben und bei der Destillation vollständig zurückgewonnen werden können.

Die Natur des Lösungsmittels spielt aber eine wesentlich größere Rolle als die Mengenverhältnisse. Man würde z. B. nicht vermuten, daß die gegen Chlor beständigen Lösungsmittel (wie Tetrachlorkohlenstoff) sich bei der Chlorierung als ungünstig erweisen, während diejenigen mit rein aromatischem Charakter in diesem Falle die geeignetsten sind.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, um zu sehen, bis zu welchem Grade dieses Chlorierungsverfahren auf andere Produkte ausgedehnt werden kann, in ähnlichen oder andern Lösungsmitteln.

---

[1]) Ferrero u. Wunenburger, a. a. O.

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium in Heidelberg

Über die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesium-halogenverbindungen auf Azodibenzoyl und Benzoylazobenzol

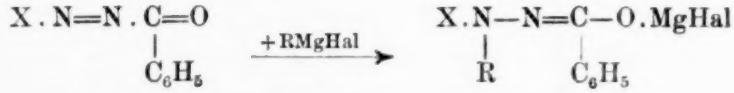
(Ein neues Verfahren zur Einführung eines Alkyl- oder Arylrestes in Hydrazin und Phenylhydrazin[1])

Von **R. Stollé** und **W. Reichert**

(Eingegangen am 4. Juni 1929)

Bei der Umsetzung von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenverbindungen mit Azobenzol hat offenbar keine Anlagerung der Alkyl- bzw. Arylreste an Stickstoff statt.[2]) Es wurde Hydrazobenzol erhalten, während sich die Alkyl- bzw. Arylreste disproportionierten oder vereinigten.

Bei Azodibenzoyl und Benzoylazobenzol[3]) besteht nun die Möglichkeit der Anlagerung an das konjugierte System in 1,4-Stellung



Eine solche Anlagerung hat auch offenbar statt, denn die Zersetzung der Anlagerungsprodukte von organischen Halogen-

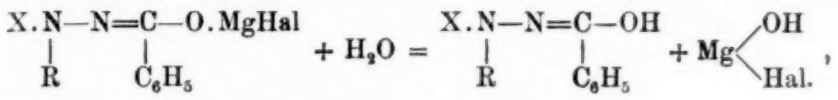
---

[1]) Vgl. W. Reichert, Über Anlagerungs- und Zersetzungsreaktionen des Azodibenzoyls und des Azodicarbonsäureesters. Inaug.-Diss. Heidelberg 1928; Z. f. angew. Chem. **40**, 604 (1927); Chem. Gesellsch. Heidelberg, Sitzung vom 17. 2. 1927.

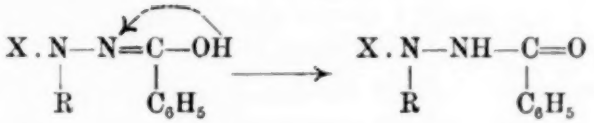
[2]) H. Franzen u. W. Deibel, Ber. **38**, 2716 (1905); H. Gilman u. R. M. Pickens, Am. Soc. **47**, 2406 (1925); Chem. Zentralbl. **1926**, I, 359; H. Gilman u. Ch. E. Adams, Am. Soc. **48**, 2004 (1926); Chem. Zentralbl. **1926**, II, 1134; H. Rheinboldt u. R. Kirberg, Dies. Journ. [2] **118**, 1 (1928).

[3]) Beide Verbindungen lassen sich nach einer von R. Stollé abgeänderten Methode sehr bequem darstellen.

magnesiumverbindungen an die erwähnten Azoverbindungen durch Wasser verläuft im Sinne der Gleichung[1])



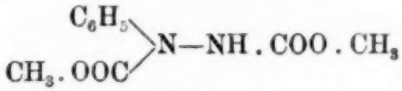
worauf dann weiter Umlagerung stattfindet



Da unter Abspaltung der Benzoylgruppen primäre und unsymmetrische sekundäre Hydrazine gewonnen werden, ist somit ein neuer Weg zur Darstellung dieser Verbindungen gegeben[2]), zumal ein solcher zur Einführung von Arylresten in Hydrazin. Die Ausbeuten lassen meist noch zu wünschen übrig, indem Azodibenzoyl (Dibenzoyldiimid) zum Teil auch zu Dibenzoylhydrazin reduziert wird.

Es gelang Dibenzoyläthylhydrazin, Dibenzoylpropylhydrazin, Dibenzoylisopropylhydrazin, Dibenzoylisobutylhydrazin, Dibenzoylisoamylhydrazin, Dibenzoylphenylhydrazin, Dibenzoylbenzylhydrazin sowie unsymmetrisches Äthylphenylbenzoylhydrazin und unsymmetrisches Diphenylbenzoylhydrazin darzustellen, die dann durch Abspaltung der Benzoylgruppen die entsprechenden Hydrazine liefern.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Azodicarbonsäuredimethylester führte entsprechend zu dem (bislang nicht dargestellten) Phenyl-hydrazi-dicarbonsäure-dimethylester



---

[1]) $X = C_6H_5.CO^-$ oder $C_6H_5^-$.

[2]) Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden findet sich in: R. Stollé, „Über die Darstellung von Alkylhydrazinen", Verhandlg. des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg **9**, 231 (1907). Vgl. dazu weiter: H. Franzen, dies. Journ. [2] **76**, 205 (1907); **78**, 143 (1908); **84**, 137 (1911); Thiele, Ber. **42**, 2580 (1909); Ann. Chem. **376**, 244 (1910); H. Wieland, Die Hydrazine, Stuttgart 1913; K. A. Taipale u. S. A. Smirnoff, Ber. **56**, 1794 (1925); H. L. Lochte u. J. R. Bailey, Ber. **56**, 1799 (1925).

Versuche, Radikale wie Triphenylmethyl usw. oder den Iminrest auf Azoverbindungen zur Einwirkung zu bringen, sind im Gange.

Versuchsteil

N,N′-Dibenzoyl-äthylhydrazin

Zu einer ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid wurde eine solche von Azodibenzoyl getropft, wobei sich unter geringer Erwärmung eine weiße Ausscheidung bildete. Der nach Zusatz von Eis und verdünnter Salzsäure ungelöst bleibende Anteil wurde als Dibenzoylhydrazin gekennzeichnet. Der beim Eindunsten der getrockneten ätherischen Schicht verbleibende Rückstand stellt, aus Alkohol umkrystallisiert und bei 110° im Vakuum getrocknet, ein weißes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 128° dar, das durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als N,N′-Dibenzoyl-äthyl-hydrazin[1]) gekennzeichnet wurde.

N,N′-Dibenzoyl-propyl-hydrazin

aus n-Propylmagnesiumbromid und Azodibenzoyl in ätherischer Lösung. Neben Dibenzoyl-hydrazin wurde in etwa 30 prozent. Ausbeute N,N′-Dibenzoyl-propyl-hydrazin, aus Alkohol weißes Krystallpulver vom Schmp. 128°, erhalten, das durch Eigenschaften[2]) und Schmelzpunkt einer Mischprobe gekennzeichnet wurde.

N,N′-Dibenzoyl-isopropyl-hydrazin[3])

wurde in nur schlechter Ausbeute aus i-Propyl-magnesiumbromid und Azodibenzoyl erhalten (neben viel Dibenzoyl-

---

[1]) R. Stollé, Ber. **34**, 3268 (1901); R. Stollé u. A. Benrath, dies. Journ. [2] **70**, 278 (1904); R. Stollé, Verhandl. des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg **9**, 240 (1907); Chem. Zentralbl. **1907**, II, 680.

[2]) R. Stollé, Ber. **34**, 3268 (1901); R. Stollé u. A. Benrath, dies. Journ. [2] **70**, 279 (1904); R. Stollé, Verhandl. des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg **9**, 240 (1907).

[3]) R. Stollé, a. a. O.; R. Greeff, Über die Darstellung von Alkylhydrazinen und Alkylenhydrazinen, Inaug.-Diss. Heidelberg 1904; H. L. Lochte, W. A. Noyes, J. R. Bailey, Am. Soc. **44**, 2564 (1922); Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1392; K. A. Taipale, Chem. Zentralbl. **1924**, I, 903.

hydrazin), was vielleicht auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen ist.

N,N'-Dibenzoyl-i-butyl-hydrazin

aus i-Butylmagnesiumbromid und Azodibenzoyl. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 167°, durch Eigenschaften[1]) und Schmelzpunkt einer Mischprobe als solches sichergestellt. Nicht in Wasser und Sodalösung, schwer in Äther, leicht in Alkohol löslich; fällt aus der Lösung in Natronlauge auf Zusatz von Säure unverändert wieder aus.

N,N'-Dibenzoyl-i-amyl-hydrazin

aus i-Amyl-magnesiumbromid und Azodibenzoyl. Aus Alkohol weißes Krystallpulver vom Schmp. 138°, durch den einer Mischprobe[2]) gekennzeichnet. Ausbeute etwa 40%. Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich; löslich in Natronlauge, nicht in Sodalösung. Die alkoholische Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung auch in der Wärme nach Zusatz von Natronlauge erst nach einiger Zeit. Verdünnte Pergrelonlösung färbt die alkoholische Lösung gelb, wobei wohl unter Abspaltung einer Benzoylgruppe das unbeständige N-i-amyl-N'-benzoyl-diimid entsteht.

N,N'-Dibenzoyl-phenyl-hydrazin

aus Phenyl-magnesium-bromid und Azodibenzoyl. Das rein in etwa 30 prozent. Ausbeute herausgearbeitete Produkt zeigt die im Schrifttum angegebenen Eigenschaften und wird in alkoholischer Lösung durch verdünnte Pergrelonlösung rotgelb gefärbt.

Durch Spaltung mit konz. Salzsäure wird Phenyl-hydrazin-hydrochlorid in quantitativer Ausbeute erhalten.

---

[1]) R. Stollé, Ber. **34**, 3268 (1901); K. A. Taipale, Chem. Zentralbl. **1926**, I, 871, gibt den Schmelzpunkt etwas höher zu 169,5—170° an.

[2]) R. Stollé, Ber. **34**, 3269 (1901), gibt den Schmelzpunkt etwas niedriger, zu 133° an.

N,N'-Dibenzoyl-benzylhydrazin

aus Benzyl-magnesiumbromid und Azodibenzoyl neben Dibenzoylhydrazin. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 152°.[1]) Ausbeute etwa 30%. Nicht in Wasser, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich; löst sich in Natronlauge, nicht in Sodalösung. Verdünnte Pergrelonlösung färbt die alkoholische Lösung gelb.

N,N-Äthyl-phenyl-N'-benzoyl-hydrazin

aus Äthyl-magnesiumbromid und Benzoyl-azobenzol in etwa 25 prozent. Ausbeute. Aus Alkohol feine Nädelchen vom Schmp. 164°, die durch Eigenschaften[2]) und Schmelzpunkt einer Mischprobe gekennzeichnet wurden. Die alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz von verdünnter Pergrelonlösung leichte, schnell vorübergehende Rosafärbung.

N,N-Diphenyl-N'-benzoyl-hydrazin[3])

aus Phenyl-magnesiumbromid und Benzoyl-azobenzol in etwa 50 prozent. Ausbeute. Aus Aceton verfilzte Nädelchen vom Schmp. 191°. Verdünnte Pergrelonlösung färbt die alkoholische Lösung schön violettrot.[4])

Phenylhydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dimethylester

aus Phenyl-magnesiumbromid und Azodicarbonsäure-dimethylester in schlechter Ausbeute. Aus Wasser umkrystallisiert weißes Krystallpulver vom Schmp. 116°, das durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe gekennzeichnet wurde.

Der zum Vergleich benötigte, bislang unbekannte Phenylhydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dimethylester wurde nach der Vor-

---

[1]) Th. Curtius, dies. Journ. [2] **62**, 97 (1900); R. Stollé, dies. Journ. [2] **70**, 278 (1904).

[2]) E. Bamberger und M. Tichvinsky, Ber. **35**, 4189 (1902); M. Tichvinsky, Chem. Zentralbl. **1903**, I, 1128.

[3]) Ann. Chem. **190**, 178 (1878); Ber. **25**, 415, 1078 (1892).

[4]) wohl unter Bildung von α,α-Diphenyl-β-benzoyl-hydrazyl; vgl. St. Goldschmidt, Ann. Chem. **437**, 217 (1924), Oxyd. des Diphenylbenzoylhydrazins mit Ferricyankalium.

schrift zur Darstellung des entsprechenden Diäthylesters[1]) aus Phenylcarbazinsäuremethylester[2]) und Chlorkohlensäure-methylester gewonnen.

0,1604 g gaben 0,3141 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.
0,1377 g „ 15,3 ccm N_2 bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4N_2$:		Gefunden:
C	53,55	53,41 %
H	5,39	5,59 „
N	12,50	12,68 „

In heißem, wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Methyl- und Äthylalkohol löslich; er löst sich nicht in Alkalien. Er reduziert in alkoholischer Lösung ammoniakalische Silbernitratlösung in der Hitze erst auf Zusatz von Natronlauge.

Heidelberg, Chem. Inst. d. Universität, 3. Juni 1929.

Zur Frage der Atommodelle aromatischer Körper

Von **H. Mark** (Ludwigshafen a. Rh.)

(Eingegangen am 29. Mai 1929)

In Heft 1—6 dieser Zeitschrift[3]) ist unter dem obigen Titel eine Arbeit von Herrn Dr. S. Haeckel erschienen, und zwar aus äußeren Gründen später als eine in den Berichten veröffentlichte Arbeit von E. Bergmann und dem Verfasser.[4])

Es liegt mir daran, festzustellen, daß Herr Dr. Haeckel seine Anschauungen bereits entwickelt hatte als ich das erstemal, es war im Januar 1929, mit ihm über diese Fragen sprach. Er hat mir damals freundlicherweise Holzkugelmodelle des Benzols, Naphthalins, Anthracens und Dihydroanthracens zur Verfügung gestellt, die zwar von einem anderen Gesichtspunkt aus gewonnen sind, aber mit den von der röntgenographischen Forschung nahegelegten im wesentlichen übereinstimmen.

---

[1]) H. Rupe u. H. Gebhardt, Ber. **32**, 14 (1899).
[2]) M. Busch u. C. Heinrichs, Ber. **33**, 458 (1900).
[3]) Dies. Journ. **122**, 182 (1929).
[4]) Ber. **62**, 750 (1929).

Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff)

(Eingegangen am 11. Juni 1929)

Das Internationale Komitee vom Roten Kreuz[1]), angeregt durch das von ihm in Brüssel einberufene Expertenkomitee, eröffnet hiermit einen internationalen Wettbewerb zur Herstellung eines Reagens zur Erkennung des Dichlor-schwefeläthyls (Yperite, Mustard-Gaz, Gelbkreuzstoff).

I. Technische Bedingungen

Nachweis des Yperit. Das Reagens soll, ohne das irgendein Zweifel möglich ist, das Vorhandensein von Yperit in der Luft anzeigen. Das verlangte Reagens zur Erkennung des Vorhandenseins von Yperit soll sich speziell als solches charakterisieren und der Erfinder muß genau angeben, ob diese Eigenschaft durch irgendeinen anderen, dem Yperit in den Kriegsmitteln beigemischten chemischen Stoff, beeinflußt wird.

Eigenschaften des Reagens. Das Reagens und die dazu gehörigen Apparate müssen leicht hergestellt werden können auf industriellem Wege, in großer Menge und nicht zu teuer. Es müssen genaue Angaben gemacht werden, wie und wie lange das Produkt aufbewahrt werden kann.

Empfindlichkeit des Reagens. Die Empfindlichkeit des Reagens wird bei der Beurteilung in Betracht fallen. Das Reagens muß eine Höchstdichte (Grenzdichte) von 0,07 mg Yperit per Liter in der Luft nachweisen können.

II. Reglement des Wettbewerbes

Das Internationale Komitee vom Roten Kreuz stiftet für diesen Wettbewerb einen Preis von 10000 Schweizer Franken. Je nach dem Wert der eingereichten Arbeiten kann das Schiedsgericht diese Summe ganz oder geteilt verteilen.

Der Wettbewerb beginnt am 1. Juli 1929 und wird am 31. Dezember 1930 geschlossen.

Die Chemiker, die daran teilnehmen wollen, haben dem Sekretariat des Internationalen Roten Kreuzes in Genf vor dem 31. Dezember 1930 ihre Vorschläge in folgender Weise einzusenden:

a) In versiegeltem Umschlag ihren Namen und ihre Adresse. Auf dem Umschlag ein „Motto" und die ehrenwörtliche Erklärung, daß das Reagens das Resultat seiner persönlichen Arbeiten ist.

b) In besonderem Umschlag, auf dem das „Motto" wiederholt ist, der ausführliche Vorschlag. Als Sprachen sind zugelassen: Französisch, Englisch, Deutsch und Italienisch.

Am 31. Januar 1931 wird das Internationale Komitee des Roten Kreuzes die Umschläge mit den Vorschlägen öffnen und diese ins Französische übersetzen lassen. Die Vorschläge werden nach ihrem Motto bezeichnet und nicht nach dem Namen ihres Urhebers.

Sobald das Schiedsgericht versammelt ist, wird es Kenntnis von den Originalvorschlägen und deren Übersetzung nehmen, ohne den Namen der Urheber zu kennen.

Am Schlusse des Bewerbes, wenn die Vorschläge geordnet sind, werden die Umschläge mit den Namen der Urheber geöffnet und das Resultat des Wettbewerbes publiziert werden.

Das Reagens oder die Einrichtung (Anleitung), die den Preis erhalten, tragen den Namen des Erfinders und sind Eigentum des Internationalen Roten Kreuzes.

[1]) Promenade du Pin 1, Genf (Schweiz).

Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 121 und 122

Autorenregister

Ahrens, H. s. J. Bredt **121**, 162.

Badstübner, W. s. R. Stollé u. —.

Bähr, O. s. K. H. Bauer u. —.

Bauer, K. H. u. O. Bähr, Oxydation von einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen mit Benzopersäure **122**, 201.

Behr, H. s. P. Pfeiffer, —, H. Kübler u. H. Rüping.

Bohunek, H. s. J. Zehenter, — u. E. Nowotny.

Bredt, J., Über die Konstitution des Manasseschen α- u. β-Oxycamphers (Ortho-exo- und ortho-endo-Oxycamphers). II. Mitt. **121**, 153.

Bucherer, Hans Th. und Erich Hoffmann, Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen. 13. Mitt. Über Erweiterungen der Sulfitreaktionen auf Resorcin (Synthese von m-Oxyazofarbstoffen), p-Phenylendiamin u. ihre Derivate **121**, 113.

Cissée, H. s. H. Lindemann u. —.

Deussen, Ernst u. Paul Hacker, Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. 10. Abhandlung: Zur Kenntnis der aktiven Caryophyllene **122**, 261.

Eckert, Alfred, Über Reduktionsprodukte des 1,1′-Dianthrachinonyl **121**, 273; Notiz über das Rubicen **121**, 278.

Eckert, Alfred u. Max Klinger, Über Poly-Jod-Anthrachinone **121**, 281.

Englund, Bertil, Die Reaktionen zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure. Ein Beitrag zur Kenntnis des räumlichen Baues der Polyoxyverbindungen **122**, 121.

Fehlmann, M. s. P. Ferrero u. —.

Fehrenbach, K. s. R. Stollé u. —.

Ferrero, P. und M. Fehlmann, Chlorierung von Naphthalin in Lösung **122**, 340.

Fredga, Arne, Über Selencyanpropionsäuren. I **121**, 56.

Gieseler, K. s. D. Vorländer u. —.

Godnew, T. N. und N. A. Naryschkin, Über α,α'-Dipyrrylpentandion und α,α'-Dipyrrylbutandion **121**, 369.

Grünert, E., Beiträge zur Kenntnis der Entschweflung der Kohle **122**, 1.

Hacker, P. s. E. Deussen u. —.
Haeckel, S., Über räumliche Modelle der aromatischen Körper u. Deutung von Isomerien **122**, 182.
Heidlberg, T. von s. F. Krauss u. —.
Heller, Gustav, Notiz über cyclische N-Oxy- u. N-Oxoverbindungen **121**, 269.
Heller, Kurt, Zur Kenntnis der Arylamide aromatischer Carbon- und Sulfosäuren **121**, 193.
Hoffmann, E. s. H. Th. Bucherer u. —.

Inoue, T. s. P. Pfeiffer, H. Schmitz u. —.
Internationales Komitee vom Roten Kreuz, Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff) **122**, 350.

John, Hanns, Chinolinderivate. XI. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-äthyl-chinoline **121**, 177.

Klinger, M. s. A. Eckert u. —.
Komppa, G., Untersuchungen in der Thionaphthengruppe **122**, 319.
Krauss, F. und T. von Heidlberg, Zur Kenntnis „heterogener" Halogenokomplexe des dreiwertigen Eisens **121**, 364.
Kübler, H. s. P. Pfeiffer, H. Behr, — u. H. Rüping.

Lindemann, Hans und Hans Cissée, Ringöffnung bei Benz-α,β-isoxazolen. II **122**, 232.
Lindemann, Hans u. Schetschko Romanoff, Ringschlüsse bei Acetyloximen aromatischer o-Oxyketone **122**, 214.
Loeser, A. s. J. Loevenich u. —.
Loevenich, Joseph u. Arnold Loeser, Zur Kenntnis der α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure **122**, 285.
Lugowkin, B. s. J. Postowsky u. —.

Mark, H., Zur Frage der Atommodelle aromatischer Körper **122**, 349.
Mauthner, F., Die Synthese des Acetosyringons **121**, 255; Untersuchungen über die γ-Resorcylsäure **121**, 259.
Müller, Julius August, Zur Kenntnis des Euphorbons aus Euphorbiumharz **121**, 97.

Naryschkin, N. A. s. T. N. Godnew u. —.
Nietz, Edgar, Quantitative elektrolytische Reduktionen. I. Teil: Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem **121**, 1. II. Teil: Reduktion der Salpetersäure 27.
Nordström, A. M., Untersuchung des finnischen Fichtenharzbalsams **121**, 204.
Nowotny, E. s. J. Zehenter, Hans Bohunek u. —.

Pakschwer, S. s. M. Trautz u. —.
Pfeiffer, P., H. Behr, H. Kübler und H. Rüping, Synthese von Phenylindonen aus Nitrilen der Zimtsäurereihe **121**, 85.
Pfeiffer, Paul, Helmut Schmitz und Toshi Inoue, Versuche zur Darstellung von Molekülverbindungen aromatischer Jodide **121**, 70.
Postowsky, J. u. B. Lugowkin, Zur Einwirkung von Aluminiumchlorid und met. Aluminium auf hydroxylhaltige Körper **122**, 141.

Reichert, W. s. R. Stollé u. —.
Romanoff, S. s. H. Lindemann u. —.
Rüping, H. s. P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. —.

Scherlin, S. M. und W. W. Wasilewsky, Allyl-β-oxäthylsulfid u. seine Derivate **121**, 173.
Schmid, F. s. L. Vanino u. —.
Schmied, Max E. s. H. John **121**, 179.
Schmitz, H. s. P. Pfeiffer, — und T. Inoue.
Scholl, P. s. J. Bredt **121**, 162.
Stollé, R. und W. Badstübner, Über einige Naphtho-4,5-thiazol-1-(naphth-i-thiazol-1,2)-abkömmlinge **121**, 266.

Stollé, R. und K. Fehrenbach, Über Amino-Abkömmlinge von Thio- u. Furodiazolen-1,3,4 **122**, 289.

Stollé, R. und W. Reichert, Über die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesium-halogenverbindungen auf Azodibenzoyl und Benzoylazobenzol. (Ein neues Verfahren zur Einführung eines Alkyl- oder Arylrestes in Hydrazin und Phenylhydrazin **122**, 344.

Sturm, Heinrich s. K. Heller **121**, 193.

Töpelmann, Herbert, Zur schnellelektrolytischen Bleibestimmung als Blei(4)oxyd **121**, 289; die Amphoterie des Blei(2)- und Blei(4)oxyds 320.

Trautz, Max und Sergius Pakschwer, Zur Kenntnis der Sulfid-Sulfat-Reaktion **122**, 147.

Treff, W. und H. Wittrisch, Über deutsches, ätherisches Gartennelkenextraktöl **122**, 332.

Vanino, L. und F. Schmid, Über rotleuchtende Erdalkaliphosphore **121**, 374.

Vorländer, D. u. Kurt Gieseler, p-Methoxyzimtaldehyd und p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1 **121**, 237; p-Methoxycinnamylidenessigsäure **121**, 247.

Wasilewsky, W. W. s. S. M. Scherlin u. —.

Wittrisch, H. s. W. Treff u. —.

Zehenter, Josef, Hans Bohunek und Eduard Nowotny, Zur Kenntnis der Metaoxytolylsulfone und der Metakresolsulfosäuren **121**, 223.

Sachregister

Abietinsäure (A. M. Nordström) **121**, 222.
Acetosyringon (F. Mauthner) **121**, 255.
[Acetoxy-4-phenyl-1-azo]-2-acetamino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 303.
Acetyl-amidothionaphthen (G. Komppa) **122**, 325.
Acetylamino-6-benzoxazolon-2 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 252.
Acetylamino-3-chlor-6-indoxan (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 256.
Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäureazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 247.
[Acetylamino-6-indoxazen-3]-carbamidsäureester (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 248.
Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 246.
Acetylamino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 311.
Acetylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 316.
2,6-(1,5)-Acetylnaphtholsulfochlorid (K. Heller) **121**, 196.
Acetyl-β-oxäthyl-allylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wosilewsky) **121**, 176.
Acetylthiosemicarbazid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 310.
Äthylengruppe [Raumformel] (S. Haeckel) **122**, 183.
N,N-Äthyl-phenyl-N'-benzoyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 348.
Alkohole, mehrwertige, Reaktion zwischen ~ u. Arsenverbb., speziell Arsonessigsäure (Bertil Englund) **122**, 121.
Allo-methyl-bornylen-glykol (J. Bredt) **121**, 168.
Allyl-β-chloräthylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wasilewsky) **121**, 175.
Allyl-β-oxäthylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wasilewsky) **121**, 173, 174.
Aluminiumchlorid u. met. Aluminium, Einw. auf hydroxylhaltige Körper (J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 141.
3-Amidothionaphthen (G. Komppa) **122**, 324.
Amino-3-acetylamino-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 249.
p-Aminobenzanilid, Methylpyrazolon (K. Heller) **121**, 200.
Amino-3-chlor-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 257.
Amino-2-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 309.
Amino-3-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 259.
Amino-6-indoxazencarbonsäure-3 u. ihre Ester (H, Lindemann u. H. Cissée) **122**, 245ff.
Amino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 310.
Amino-2-methyl-4-nitro-6-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 229; N-Monoacetylderivat 229.
Amino-naphthalin-sulfanilide (K. Heller) **121**, 194, 195.
2,3-Aminonaphthoesäureanilid (K. Heller) **121**, 198; Methylpyrazolon, Phenylpyrazolon daraus **121**, 202.
2,3-Amino-naphthoesäure-arylamide (K. Heller) **121**, 198.
2,3-Aminonaphthoesäure-2'-naphthylamid (K. Heller) **121**, 198; Methylpyrazolon daraus 202.
Amino-2-nitro-4-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 219.

p-Amino-m′-oxy-diphenylamin-p′-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 124, 142, 143, 145.

m-Aminophenolsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 119, 137.

p-Aminophenyl-1-amino-2-naphthol-4-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 134, 151.

Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach **122**, 313.

p-Aminophenylnaphthylamin-(6)-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 131, 133, 147, 150.

o-Amino-p-toluolsulfo-o′-anisidid (K. Heller) **121**, 196; Methylpyrazolon daraus 200.

o-Amino-p-toluolsulfo-p′(-o′)-toluid (K. Heller) **121**, 195; Methylpyrazolon daraus **199**, 200.

Anthracen [Raumformel] (S. Haeckel) **122**, 193.

Anthrachinon [Raumformel] (S. Haeckel) **122**, 196.

Anthrahydrochinon [Raumformel] (S. Haeckel) **122**, 197.

Arylamide arom. Carbon- u. Sulfosäuren (K. Heller) **121**, 193.

Atommodelle aromat. Körper (H. Mark) **122**, 349.

Azido-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 315.

Azobenzol [Raumformel] (S. Haeckel) **122**, 189.

Azodibenzoyl, Einw. von Alkyl- u. Arylmagnesium-halogenverbb. (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 344.

Benzalhydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 301.

Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 315.

Benzol [Raumformel, hoch—flach] (S. Haeckel) **122**, 184, 185.

Benzopersäure, Oxydation mit ~ (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 201.

Benzoyl-amidothionaphthen (G. Komppa) **122**, 325.

Benzoylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 316.

Benzoylazobenzol, Einw. von Alkyl- u. Arylmagnesium-halogenverbb. (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 344.

p-Benzoylphenylendiamin, Methylpyrazolon, Phenylpyrazolon daraus (K. Heller) **121**, 201.

Bianthryl [Raumformel—parallel—geneigt] (S. Haeckel) **122**, 199.

Bis-(nitrosamino-5,5′-thiodiazol-1,3,4]-disulfid-2,2′ (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 307.

Bleibestimmung, schnellelektrolytische (H. Töpelmann) **121**, 289.

Bromcaryophyllensäure (E. Deussen u. P. Hacker) **122**, 276.

Butadien [Raumformel] (S. Haeckel) **122**, 190.

Buten [Raumformel] (S. Haeckel) **122**, 190.

Cäsium-aquo-dibromo-trichloroferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 367.

Cäsium-aquo-dichloro-tribromoferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 367.

Campherchinon, Darst. (J. Bredt) **121**, 162.

Caryophyllene (E. Deussen u. P. Hacker) **122**, 261; Ozonisierungsprodukte 269.

Chinacetophenon aus Oxy-2-amino-5-acetophenon (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 224.

Chinon [Raumformel — räumlich, —geschrieben] (S. Haeckel) **122**, 194.

Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 303.

o-Chlorbenzoyl-p′-phenylendiamin (K. Heller) **121**, 197.

Chlor-6-indoxazen-carbonsäure-3 u. Ester (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 253ff.

Chlor-6-indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 255.

Chlor-6-indoxazen-carbonsäureazid (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 255.

Chlor-2-oxy-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 305.

μ-Cyanstilben-p-carbonsäureester (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 91.

μ-Cyan-p'-methoxystilben-p-carbonsäuremethylester (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 93.

Diamino-2,5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 310.

Diamino-3,6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 250.

Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. R. Fehrenbach) **122**, 299.

1,1'-Dianthrachinonyl, Reduktionsprodukte (A. Eckert) **121**, 273.

N,N'-Dibenzoyl-äthylhydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 346.

N,N'-Dibenzoyl-i-amylhydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 347.

N,N'-Dibenzoyl-benzylhydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 348.

N,N'-Dibenzoyl-i-butyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 347.

N,N'-Dibenzoyl-isopropyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 346.

N,N'-Dibenzoyl-phenyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 347.

N,N'-Dibenzoyl-propyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 346.

Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 312.

Di-biphenyläthan (A. Eckert) **121**, 279.

Dibromcaryophyllensäure (E. Deussen u. P. Hacker) **122**, 276.

Dibrom-2,5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 306.

Dibromthionaphthen (G. Komppa) **122**, 329.

Dibrom-Vitorbolacetat (J. A. Müller) **121**, 108.

Dichloräthylsulfid (Int. Komitee v. Roten Kreuz) **122**, 350.

Dichlor-1,2'-azo-5,5'-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 306.

Di-(chlor-6-indoxan-3)-harnstoff (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 256.

Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 305.

Dichlorthionaphthen (G. Komppa) **122**, 329

p,μ-Dicyan-p'-methoxystilben (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 93.

p-μ-Dicyanstilben (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 91.

Dihydroanthracen [Raumformel] von oben, —seitlich— (S. Haeckel) **122**, 194.

p-[o-]Dihydrobenzol [Raumformel] (S. Haeckel) **122**, 188.

symm. Di-[indoxazen-3]-harnstoff (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 259.

Di-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) **121**, 285.

Dijodbitolyl, Jodidchlorid (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 75.

Dimethoxybenzoesäure (F. Mauthner) **121**, 263.

2,6-Dimethoxy-1-benzoesäureamid (F. Mauthner) **121**, 263.

2,6-Dimethoxybenzonitril (F. Mauthner) **121**, 262.

3,3'-Dimethoxy-4,4'-dijodidbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 75; Jodidchlorid 75.

Dimethyl-3,5-amino-7-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 229.

p'-Dimethylaminostilben-μ, p-dicarbonsäure (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 93.

3,3'-Dimethyl-4,4'-dijodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 74; Chlor-Bromverbb. 74, 75.

Dimethyl-3,5-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 227.

Dimethyl-3,5-oxy-7-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 230.

3,6-Dimethyl-xanthen (J. Postowsky u. B. Lugowskin) **122**, 141, 144.

3, 6-Dimethylxanthon (J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 144.
3,3′-Dinitro-4,4′-dijodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 75.
Dioxystearinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 202.
Diphenylanthracen [Raumformel—parallel—geneigt] (S. Haeckel) **122**, 199.
Diphenyl-5, 5′-azo-2, 2′-furodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 317.
N, N-Diphenyl-N′-benzoyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 348.
Diphenyl-5, 5′-hydrazo-2, 2′-furodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 318.
α,α′-Dipyrryl-butandion (T. N. Godnew u. N. A. Naryschkin) **121**, 369, 371.
α,α-Dipyrryl-pentandion (T. N. Godnew u. N. A. Naryschkin) **121**, 369, 373.
Diselendilactylsäure (A. Fredga) **121**, 59, 61, 63.

Eisen, dreiwertig, Reduktion (E. Nietz) **121**, 1.
Entschwefelung d. Kohle (E Grünert) **122**, 1.
Erdalkaliphosphore, rotleuchtende (L. Vanino u. F. Schmid) **121**, 374.
Euphorbon (J. A. Müller) **121**, 97.
Eugenolbenzoat (W. Treff u. H. Wittrisch) **122**, 335.
Eugenolphenylurethan (W. Treff u. H. Wittrisch) **122**, 335.

Fichtenharzbalsam (A. M. Nordström) **121**, 204.
Furodiazole, Aminoabkömmlinge (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 289.

Gartennelkenextraktöl (W. Treff u. H. Wittrisch) **122**, 332.
Gelbkreuzstoff (Intern. Komitee v. Roten Kreuz) **122**, 350.

Halogenkomplexe des dreiwertigen Eisens (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 364.
Heterogene Halogenokomplexe des dreiwertigen Eisens (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 364.
Hexahydrobenzol [Raumformel] (S. Haeckel) **122**, 183.
Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 300.
Hydrochinon [Raumformel] S. Haeckel) **122**, 196.
Hydrolyse d. Schwefels (E. Grünert) **122**, 8; ~ bei Gegenwart von amorpher Kohle 74.
β,γ-(α,β-Hydro-p-methoxy-cinnamylidenessigsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 252.

Indoxazen-carbonsäure-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 258.
Indoxazen-carbonsäureazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 259.
Indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 259.
Indoxazencarbonsäuremethylester-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 257.

4-Jodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 73; Jodidchlorid 74.
Jodide, arom., Darst. (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 70.
4-Jodstilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 76.

m-Kresol-6-(4)-sulfosäure (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 229, 234.
m-Kresyläther (J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 144.

Lepiden (J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 134, 146.

Mercapto-2-benzylidenhydrazino-5-thiodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 308.
Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 307.
Metakresolsulfosäuren (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 223.
(α,β)-Metaoxytolylsulfone (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 223, 225, 230.
(Allo)-p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure (D. Vorländer u. K.

Gieseler) **121**, 248; Bromanlagerungsprodukt 248, 253, 254.
p-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 248.
p-Methoxy-α,β-hydrocinnamylidenessigsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 245, 246, 247.
p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1 (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 237, 242; ~ u. Amine 243.
p-Methoxyzimtaldehyd (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 237. 238; ~ u. Amine 239, 240; u. Ketone 241, 242.
Methyl-3-acetylamino-5-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 225.
Methyl-4-acetylamino-2-nitro-?-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 228; O,N-Diacetylderivat 228.
Methyl-3-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 218.
Methyl-3-nitro-5-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 223.
Methyl-thionaphthylketon (G. Komppa) **122**, 329.
3-Monobromthionaphthen (G. Komppa) **122**, 326.

Naphthalin, Chlorierung (P. Ferrero u. M. Fehlmann) **122**, 340.
Naphthalin [Raumformel—hoch—flach] (S. Haeckel) **122**, 190, 191.
2,6 (1,5)-Naphtholsulfanilid (K. Heller) **121**, 196, 197.
[(Naphtho-2′,3′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäure-3 (R. Stollé u. W. Badstübner) **121**, 267.
[(Naphtho-2′,3′-1′,2′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3 (R. Stollé u. W. Badstübner) **121**, 266.
Naphtho-4,5-thiazol-1,2-(naphth-i thiazol-1,2)-abkömmlinge (R. Stollé u. W. Badstübner) **121**, 266.
Nitro-4-acetylamino-2-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 219.
p-Nitrobenzoyl-o′-chloranilid (K. Heller) **121**, 197.
Nitrosamino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 300.
Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 314.
o-Nitro-p-toluolsulfo-o′-anisidid (K. Heller) **121**, 196.
Nitratreduktion (E. Nietz) **121**, 27.
4′-Nitro-5-chlor-2-phenylindon (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 90; Säureamid 90.
2-Nitro-4-jod-4′-methoxystilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 77.
2-Nitro-4-jodstilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 76.
4′-Nitro-2-phenylindon (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 89.
Nitrothionaphthen (G. Komppa) **122**, 323.
Novorbolacetat (J. A. Müller) **121**, 104.
Novorbol-p-brombenzoat (J. A. Müller) **121**, 110.

Ortho-exo- u. ortho-endo-Oxycampher (J. Bredt) **121**, 133; Semicarbazone 165.
Oxy-2-acetylamino-4-benzhydroxamsäure (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 253.
Oxy-2-acetylamino-4-benzpropionylhydroxamsäure (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 252.
Oxy-3-acetylamino-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 251.
[Oxy-2′-acetylamino-4′-phenyl]-3-methyl-5-oxydiazol-1,2,4 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 251.
Oxy-2-amino-5-acetophenon (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 222.
Oxy-2-amino-5-acetophenon-oxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 224.
m-Oxyazofarbstoffe (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 140, 141.
o-en(ex)-Oxycampher-methyläther, monomerer, Semicarbazon (J. Bredt) **121**, 166, 167.
Oxy-2-chlor-4-benzonitril (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 255.
[Oxy-2′-chlor-4′-phenyl]-3-methyl-5-oxydiazol-1,2,4 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 257.

Oxydocyclopentadien (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 209.
Oxydo-Dicyclopentadien (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 209.
Oxydoelaidinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 203.
Oxydoeläostearinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 208.
Oxydoerukasäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 203.
Oxydoinden (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 211.
Oxydolinolsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 207.
Oxydorizinelaidinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 205.
Oxydorizinolsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 205.
[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 302.
[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-methyl-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 298.
[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 297.
2,3-Oxynaphthoesäure p-(m-)Nitranilid, Hydrazinchlorhydrat, Methylpyrazolon, Phenylpyrazolon daraus (K. Heller) **121**, 203.
Oxy-2-nitro-5-(3-)acetophenon (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 222, 226.
Oxy-2-nitro-3-acetophenon-acetyloxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 226.
Oxy-2-nitro-3-acetophenon-acetyloxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 226.
Oxy-2-nitro-5-(3)-acetophenon-oxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 220, 225.
o-Oxysulfanilsäure, Schwefligsäureester (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 137.
α,β-Oxytolylsulfondisulfosäure (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 227, 228, 232.
N-Oxy- u. N-Oxoverbb. (G. Heller) **121**, 269.

Penta-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) **121**, 287.
Phenole, mehrwertige, Reaktion zwischen ~ u. Arsenverbb., speziell Arsonessigsäure (Bertil Englund) **122**, 121.
2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-[6-]-äthoxy-chinolin (H. John) **121**, 184, 189.
2-Phenyl-4-äthyl-6-allyloxy-chinolin (H. John) **121**, 191.
2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-amyloxy-chinolin (H. John) **121**, 190.
2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-butyloxy-chinolin (H. John) **121**, 189.
2-Phenyl-4-äthyl-chinoline (Hanns John) **121**, 177, 179.
2-Phenyl-4-äthyl-6-chlor-chinolin (H. John) **121**, 186.
2-Phenyl-4-äthyl-6,8-dimethyl-chinolin (H. John) **121**, 180.
2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)[6-]methoxy-chinolin (H. John) **121**, 184, 188.
2-Phenyl-4-äthyl-8-methoxy-chinolin (H. John) **121**, 181.
2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)[-6]-methyl-chinolin (H. John) **121**, 182, 185.
2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)[-6]-oxychinolin (H. John) **121**, 183, 187.
2-Phenyl-4-äthyl-6-phenacyloxy-chinolin (H. John) **121**, 192.
Phenyläthyl-phenyl-urethan (W. Treff u. H. Wittrisch) **122**, 335.
2-Phenyl-4,6-diäthyl-chinolin (H. John) **121**, 186.
p-Phenylendiamin, Sulfitreaktionen (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 113.
α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure (J. Loevenich u. A. Loeser) **122**, 285, 286.
Phenylhydrazin-N,N′-dicarbonsäure-dimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 348.
2-Phenylindon-4′-carbonsäureamid (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 92.
Phenylindone, Synthese aus Nitrilen der Zimtsäurereihe (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 85.
Poly-Jod-Anthrachinone (A. Eckert u. M. Klinger) **121**, 281.
Pyridinium-trichloro-bromo-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 368.

Resorcin, Sulfitreaktionen (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 113; Einw. von Bisulfit auf ~ 114, 135; Einw. von Phenylhydrazin u. Bisulfit auf ~ 119, 138; ~ (F. Mauthner) **121**, 265.
Resorcin-Bisulfitgemisch, Einw. von p-Phenylendiamin (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 124, 141.
Resorcinestersulfonsäure, Einw. von Ammoniak auf ~ (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 118, 137; Einw. von Phenylhydrazin auf ~ 123, 141; Einw. von p-Phenylendiamin auf ~ 125, 126, 143.
Resorcinsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 136, 144.
γ-Resorcylsäure (F. Mauthner) **121**, 259.
Ringöffnung bei Benz-α, β-isoxazolen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 232.
Ringschlüsse bei Acetyloximen (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 214.
Rubicen (A. Eckert) **121**, 278.
Rubidium-aquo-dibromo-trichloroferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 367.
Rubidium-aquo-dichloro-tribromoferriat (F. Krauss u. von Heidlberg) **121**, 366.

Salpetersäure, Reduktion (E. Nietz) **121**, 27.
(α, β)-Selencyanpropionsäuren (A. Fredga) **121**, 56, 58, 61.
Sondarsapinsäure (A. M. Nordström) **121**, 204.
Sulfarylamide (K. Heller) **121**, 193.

Tetrabrom-β-m-oxytolylsulfon (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 233.
Tetra-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) **121**, 285, 287.
Tetra-phenyl-äthan (J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 145.
Tetra-phenyl-furan (Lepiden) J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 134, 146.
Thiodiazole, Aminoabkömmling (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 289.
Thionaphthen-3-carbonsäure (G. Komppa) **122**, 331.
Thionaphthen-disulfosäure (G. Komppa) **122**, 326.
Thionaphthengruppe (G. Komppa) **122**, 319.
Triäthylammonium-bromo-trichloro-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 368.
Triäthylammonium-tribromo-chloro-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 368.
Tri-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) **121**, 286.
p-Toluolsulfo-m'-phenylendiamin, Methylpyrazolon, Phenylpyrazolon (K. Heller) **121**, 200.
m-Toluylendiamin u. Bisulfit (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 128, 146.
2,4,6-Tribromkresol (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 234, 235.

Vitorbolacetat (J. A. Müller) **121**, 103.
Vitorbol-p-brombenzoat (J. A. Müller) **121**, 109.

Yperit (Intern. Komitee v. Roten Kreuz) **122**, 350.

Zusammenwirken von Pyrit, amorpher Kohle u. Wasserdampf (E. Grünert) **122**, 87.

Formelregister

C_2-Gruppe

$C_2H_3ON_3$ Amino-2-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 309.

$C_2N_2Cl_2S$ Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 305.

$C_2N_2Br_2S$ Dibrom-2,5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 306.

— 2 IV —

$C_2H_2N_3ClS$ Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 304.

$C_2H_5N_4ClS$ Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 299.

$C_2H_5N_4ClS_2$ Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 308.

$C_2H_7N_5Cl_2S$ Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 301.

— 2 V —

C_2HON_2ClS Chlor-2-oxy-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 306.

C_3-Gruppe

$C_3H_5ON_3$ Amino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 311.

— 3 IV —

$C_3H_7ON_3S$ Acetylthiosemicarbazid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 311.

C_4-Gruppe

$C_4N_6Cl_2S_2$ Dichlor-2,2′-azo-5,5′-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 307.

— 4 IV —

$C_4H_5O_2NSe$ (α,β)-Selencyanpropionsäure (A. Fredga) **121**, 58, 62.

C_5-Gruppe

C_5H_9ClS Allyl-β-chloräthylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wasilewsky) **121**, 175.

$C_5H_{10}OS$ Allyl-β-oxäthylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wasilewsky) **121**, 174.

— 5 V —

$C_5H_6NCl_3BrFe$ Pyridinium-tri-chloro-bromo-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 368.

C_6-Gruppe

$C_6H_6O_3N_2$ Amino-2-nitro-4-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 220.

$C_6H_{10}O_4Se_2$ Diselendilactylsäure (A. Fredga) **121**, 64, 65.

— 6 V —

$C_6H_{16}NCl_3BrFe$ Triäthylammonium-bromo-trichloro-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 368.

$C_6H_{16}NClBr_3Fe$ Triäthylammonium-tribromo-chloro-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) **121**, 368.

C_7-Gruppe

$C_7H_5OBr_3$ 2,4,6-Tribromkresol (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 236.

$C_7H_6ON_2$ Amino-3-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 260.

$C_7H_7ON_3$ Diamino-3,6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 250.

$C_7H_8O_3N_2$ Amino-2-methyl-4-nitro-6-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 229.

$C_7H_8O_4S$ m-Kresol-6-(4)-sulfosäure (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 229, 234, 235.

$C_7H_{12}O_2S$ Acetyl-β-oxäthyl-allylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wasilewsky) **121**, 176.

— 7 IV —

C_7H_4ONCl Oxy-chlor-4-benzonitril (H. Lindemann u. H. Cissé) **122**, 255.

$C_7H_5ON_2Cl$ Amino-3-chlor-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 257.

C_8-Gruppe

$C_8H_4O_2N_4$ Indoxazen-carbonsäureazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 259.

$C_8H_4Cl_2S$ Dichlorthionaphthen (G. Komppa) **122**, 329.

$C_8H_4Br_2S$ Dibromthionaphthen (G. Komppa) **122**, 329.

$C_8H_5ON_5$ Azido-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 316.

$C_8H_5O_3N$ Indoxazen-carbonsäure-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 258.

C_8H_5BrS 3-Monobromthionaphthen (G. Komppa) **122**, 327.

$C_8H_6O_2N_4$ Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 314.

$C_8H_6O_3N_2$ Amino-6-indoxazencarbonsäure-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 245.

$C_8H_7ON_3$ Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 313.

$C_8H_7O_2N_3$ Indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 259.

$C_8H_7O_4N$ Oxy-2-nitro-5-(3)-acetophenon (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 222, 226.

$C_8H_8O_4N_2$ Nitro-4-acetylamino-2-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 219.

Oxy-2-nitro-5-(3)-acetophenonoxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 221, 226.

$C_8H_9O_2N$ Oxy-2-amino-5-acetophenon (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 223.

$C_8H_{10}O_2N_2$ Oxy-2-amino-5-acetophenon-oxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 224.

— 8 IV —

$C_8H_3O_2N_4Cl$ Chlor-6-indoxazencarbonsäure-azid (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 256.

$C_8H_4O_3NCl$ Chlor-6-indoxazen-carbonsäure-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 254.

$C_8H_5O_2NS$ Nitrothionaphthen (G. Komppa) **122**, 323.

$C_8H_6ON_4S$ [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 298.

$C_8H_6O_2N_3Cl$ Chlor-6-indoxazen-carbonsäurehydrazid (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 255.

$C_8H_8ON_3Cl$ Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4, Hydrochlorid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 313.

— 8 V —

$C_8H_8ON_5ClS$ [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 303.

C_9-Gruppe

$C_9H_{10}O_2$ Oxydoinden (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 212.

$C_9H_{10}O_4$ Dimethoxybenzoesäure (F. Mauthner) **121**, 263.

$C_9H_{14}O_4$ Caryophyllensäure (E. Deussen u. P. Hacker) **122**, 274/75, 278.

— 9 III —

$C_9H_6O_2S$ Thionaphthen-3 carbonsäure (G. Komppa) **122**, 331.

$C_9H_7O_3N$ Indoxazencarbonsäuremethylester-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 258.

$C_9H_8O_2N_2$ Amino-3-indoxazen, Acetylderivat (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 260.

$C_9H_8O_3N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 244.

Oxy-3-acetylamino-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 252.

Acetylamino-6-benzoxazolon (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 253.

$C_9H_8N_4S_2$ Mercapto-2-benzyliden hydrazino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 308.

$C_9H_9O_2N$ Dimethyl-3,5-oxy-7-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 231.

$C_9H_9O_2N_3$ Amino-3-acetylamino-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 250.

$C_9H_9N_5S$ Benzalhydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 302).

$C_9H_{10}ON_2$ Dimethyl-3,5-amino-7-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 230.

$C_9H_{10}O_2S$ Säure? Resultat der Einw. methylakohol. Kali auf 3-Bromthionaphthen (G. Komppa) **122**, 328.

$C_9H_{10}O_4N_2$ Methyl-4-acetylamino-2-nitro-?-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 228.

Amino-2-methyl-4-nitro-6-phenol, N-Monoacetylderivat (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 229.

Oxy-2-acetylamino-4-benzhydroxamsäure (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 253.

$C_9H_{11}O_3N$ 2,6-Dimethoxybenzamid (F. Mauthner) **121**, 262, 263.

$C_9H_{12}O_4Br$ Dibromcaryophyllensäure (E. Deussen u. P. Hacker) **122**, 276.

$C_9H_{13}O_4Br$ Bromcaryophyllensäure (E. Deussen u. P. Hacker) **122**, 276.

— 9 IV —

$C_9H_6O_3NCl$ Chlor-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 354.

$C_9H_7O_2N_2Cl$ Acetylamino-3-chlor-6-indoxan (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 256.

[Oxy-2'-chlor-4'-phenyl-3-methyl-5-oxdiazol-1,2,4 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 257.

$C_9H_8ON_4S$ [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-methyl-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 299.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{12}O_2$ Dioxydocyclopentadien (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 210.

$C_{10}H_{12}O_4$ Acetyldimethylpyrogallol (F. Mauthner) **121**, 257.
2,6-Dimethoxy-1-benzoesäure, Methylester (F. Mauthner) **121**, 264.

$C_{10}H_{16}O_2$ Oxycampher (J. Bredt) **121**, 169.

— 10 III —

$C_{10}H_7O_3N_5$ Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäureazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 247.

$C_{10}H_8OS$ Methyl-thionaphthylketon (G. Komppa) **122**, 330.

$C_{10}H_8O_4N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäure-3, Acetylderivat (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 246.

$C_{10}H_9O_2N_3$ Acetylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 316.

$C_{10}H_{10}O_3N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäureäthylester-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 246.

$C_{10}H_{10}O_3N_4$ Acetylamino-6-indoxazen carbonsäurehydrazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 247.

$C_{10}H_{10}O_5N_2$ Amino-2-nitro-4-phenol, O,N-Diacetylderivat (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 220.

Oxy-2-nitro-5-(3)-acetophenonoxim, Monoacetylderivat (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 222, 226.

Oxy-2-nitro-3-acetophenon-acetyloxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 226.

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ Phenylhydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) **122**, 349.

— 10 IV —

$C_{10}H_9ONS$ Acetyl-amidothionaphthen (G. Komppa) **122**, 325.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{20}O_2$ Allo-methyl-bornylen-glykol (J. Bredt) **121**, 469.

— 11 III —

$C_{11}H_{10}O_4N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3-Acetylderivat (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 244.

$C_{11}H_{11}O_3N_3$ Diamino-3,6-indoxazen, Diacetylverbindung (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 251.

[Oxy-2'-acetylamino-4'-phenyl]-3-methyl-5-oxydiazol-1,2,4 (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 251.

$C_{11}H_{12}O_5N_2$ Methyl-4-acetylamino-2-nitro-?-phenol, Diacetylderivat (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 228.

$C_{11}H_{13}O_3N_3$ [Amino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-propylester (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 248.

$C_{11}H_{21}NO_3$ Caryophyllen, Ozonisierungsprodukte, Semicarbazon (E. Deussen u. P. Hacker) **122**, 270.

— 11 IV —

$C_{11}H_{11}ON_3S$ Methyl-thionaphthylketon, Semicarbazon (G. Komppa) **122**, 331.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{12}O_3$ (Allo-)p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 249, 253.

$C_{12}H_{14}O_3$ β,γ-(α,β)-Hydro-p-methoxy-cinnamylidenessigsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 245, 252.

$C_{12}H_{18}O_3$ o-ex-Oxycampheracetat (aktiv) (J. Bredt) **121**, 171.

— 12 III —

$C_{12}H_9Cl_2J$ Jodbiphenyl, Jodidchlorid (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 74.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ α,α'-Dipyrrylbutandion (T. N. Godnew u. N. A. Naryschkin) **121**, 372.

$C_{12}H_{12}O_3Br_4$ (Allo-)-p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Bromanlagerungsprodukt. (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 249, 254.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäureäthylester-3, Acetylderivat (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 246.

$C_{12}H_{14}O_4N_2$ Oxy-2-amino-5-acetophenon-oxim, Diacetylderivat (H. Lindemann u. S. Romanoff) **122**, 225.

$C_{12}H_{14}O_5N_2$ Oxy-2-acetylamino-4-benzpropionyl-hydroxamsäure (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 252.

$C_{12}H_{15}O_3N_3$ [Amino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-n-butylester (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 249.

$C_{12}H_{21}O_2N_3$ Monomerer o-en-(ex)-Oxycampher-methyläther, Semicarbazon (J. Bredt) **121**, 167, 168.

— 12 IV —

$C_{12}H_6O_4N_2J_2$ Dinitro-4,4′-dijodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 76.

$C_{12}H_7O_2NS$ [(Naphtho-2′,3′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäure-3 (R. Stollé u. W. Badstübner) **121**, 267.

$C_{12}H_8ON_2S$ [(Naphtho-2′,3′-1′,2′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid (R. Stollé u. W. Badstübner) **121**, 266.

$C_{12}H_9O_4ClS$ 2,6-(1,5)-Acetylnaphthol-sulfochlorid (K. Heller) **121**, 196.

$C_{12}H_{11}O_8N_5S$ [Acetoxy-4-phenyl-1-azo]-2-acetamino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 303.

$C_{12}H_{12}O_4N_2S$ p-Amino-m′-oxy-diphenylamin-p′-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 142.

— 12 V —

$C_{12}H_8O_4N_2SNa_2$ m-Oxyazofarbstoff (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) **121**, 140, 141.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{12}O_5$ p-Methoxy-cinnamyliden-malonsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 248.

$C_{13}H_{14}O_3$ p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Methylester (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 250.

— 13 III —

$C_{13}H_{12}O_5N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3, Diacetylverb. (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 245.

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ α,α'-Dipyrrylpentandion (T. N. Godnew u. N. A. Naryschkin) **121**, 373.

$C_{13}H_{15}O_4N_3$ [Acetylamino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-n-propylester (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 247.

$C_{13}H_{17}O_3N_3$ [Amino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-isoamylester (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 249.

— 13 IV —

$C_{13}H_9O_5N_2Cl$ p-Nitrobenzoyl-o′-chloranilid (K. Heller) **121**, 197.

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$ p-Aminobenzoyl-o′-chloranilid (K. Heller) **121**, 198.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{11}J$ 4-Jodstilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 76.

$C_{14}H_{12}Cl_2$ 3,3′-Dimethyl-4,4′-dichlorbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 74.

$C_{14}H_{12}J_2$ 3,3′-Dimethyl-4,4′-dijodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 74.

$C_{14}H_{12}Br_2$ 3,3′-Dimethyl-4,4′-dibrombiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 75.

$C_{14}H_{14}O$ m-Kresyläther (J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 144.

— 14 III —

$C_{14}H_3O_2J_5$ Penta-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) **121**, 287.

$C_{14}H_4O_2J_4$ Tetra-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) **121**, 285, 287.

$C_{14}H_5O_2J_3$ Tri-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) **121**, 286.

$C_{14}H_6O_2J_2$ Di-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) **121**, 285.

$C_{14}H_{12}O_2J_2$ 3,3′-Dimethoxy-4,4′-dijodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 75.

$C_{14}H_{12}Cl_4J_2$ Dijodbitolyl, Jodidchlorid (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 75.

$C_{14}H_{13}O_4N_3$ [Acetylamino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-n-butylester (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 248.

$C_{14}H_{14}O_4S$ (α,β)-Metaoxytolylsulfon (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 226, 230.

$C_{14}H_{14}O_{10}S_3$ (α,β)-m-Oxytolylsulfondisulfosäure (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 227, 232.

$C_{14}H_{26}O_2N_6$ Caryophyllen, Ozonisierungsprodukt, Disemicarbazon (E. Deussen u. P. Hacker) **122**, 271.

— 14 IV —

$C_{14}H_{10}O_2NJ$ 2-Nitro-4-jodstilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 77.

$C_{14}H_{10}O_4Br_4S$ Tetrabrom-β-m-oxytolylsulfon (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) **121**, 233.

$C_{14}H_{12}O_2Cl_4J_2$ 3,3′-Dimethoxy-4,4′-dijodbiphenyl, Jodidchlorid (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 75.

$C_{14}H_{14}O_5N_2S$ o-Nitro-p-toluolsulfo-o′-anisidid (K. Heller) **121**, 196.

$C_{14}H_{16}O_2N_2S$ o-Amino-p-toluolsulfo-p′-(o′)-toluid (K. Heller) **121**, 195.

$C_{14}H_{16}O_3N_2S$ o-Amino-p-toluolsulfo-o′-anisidid (K. Heller) **121**, 196.

— 14 V —

$C_{14}H_{18}O_2N_3SCl$ o-Amino-p-toluolsulfo-o′-(p′)-toluid, Hydrazinchlorhydrat daraus (K. Heller) **121**, 200.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{12}O_2$ 3,6-Dimethyl-xanthon (J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 144.

$C_{15}H_{14}O$ Dimethyl-xanthen (J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 144.

— 15 III —

$C_{15}H_9O_3N$ 4′-Nitro-2-phenylindon (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 89.

$C_{15}H_{10}O_3N_4$ symm. Di-[indoxazen-3]-harnstoff (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 259.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ Benzoylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 317.

$C_{15}H_{12}ON_4$ Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 315.

$C_{15}H_{15}O_2N$ Phenyläthyl-phenylurethan (W. Treff u. H. Wittrisch) **122**, 335.

— 15 IV —

$C_{15}H_8O_3NCl$ 4′-Nitro-5-chlor-2-phenylindon (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 90.

$C_{15}H_8O_3N_4Cl_2$ Di-[chlor-6-indoxan-3]-harnstoff (H. Lindemann u. H. Cissée) **122**, 256.

$C_{15}H_{11}ONS$ Benzoyl-amidothionaphthen (G. Komppa) **122**, 325.

$C_{15}H_{11}O_3N_2Cl$ 4′-Nitro-5-chlor-2-phenylindon (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 91.

$C_{15}H_{12}O_3NJ$ 2-Nitro-4-jod-4′-methoxystilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) **121**, 77.

$C_{15}H_{13}O_2N_3S$ Dibenzoyl-1, 4-thiosemicarbazid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) **122**, 312.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{10}N_2$ p-μ-Dicyanstilben (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 91.

— 16 III —

$C_{16}H_{10}O_2N_6$ Diphenyl-5, 5′-azo-2, 2′-furodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u K. Fehrenbach) **122**, 317.

$C_{16}H_{11}O_2N$ 2-Phenylindon-4′-carbonsäureamid (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 92.

$C_{16}H_{15}ON$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. Anilin (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 239.

$C_{16}H_{15}O_2N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Aminophenol (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 239.

$C_{16}H_{17}O_5N_3$ Acetyldimethylpyrogallol, p-Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) **121**, 257.

$C_{17}H_{19}O_5N_3$ Acetosyringon, p-Nitrophenylhydrazin (F. Mauthner) **121**, 258.

— 16 IV —

$C_{16}H_{13}O_3NS$ 2, 6-(1,5)-Naphtholsulfanilid (K. Heller) **121**, 196, 197.

$C_{16}H_{14}O_2N_2S$ Amino-naphthalinsulfanilide (K. Heller) **121**, 194, 195.

$C_{16}H_{14}O_3N_2S$ p-Aminophenylnaphthylaminsulfosäure (H. Th. Bucherer u. L. Hoffmann) **121**, 148.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{15}N$ 2-Phenyl-4-äthyl-chinolin (H. John) **121**, 179.

$C_{17}H_{20}O_3$ o-en-Oxycampherbenzoat, (aktiv) (J. Bredt) **121**, 171.

— 17 III —

$C_{17}H_{12}ON_2$ p, μ-Dicyan-p'-methoxystilben (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 93.

$C_{17}H_{13}O_2N$ μ-Cyanstilben-p-carbonsäuremethylester (P. Pfeiffer, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 92.

$C_{17}H_{14}ON_2$ 2, 3-Aminonaphthoesäureanilid (K. Heller) **121**, 198.

$C_{17}H_{14}NCl$ 2-Phenyl-4-äthyl-6-chlor-chinolin (H. John) **121**, 187.

$C_{17}H_{15}ON$ 2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7) [-6]-oxy-chinolin (H. John) **121**, 183, 187.

$C_{17}H_{15}O_2N_3$ p-Aminobenzanilid, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) **121**, 201.

p-Benzoylphenylendiamin, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) **121**, 201.

$C_{17}H_{15}O_3N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Aminobenzoesäure (D. Vorländer u. D. Gieseler) **121**, 240.

$C_{17}H_{17}ON$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Toluidin (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 239.

$C_{17}H_{17}O_2N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Anisidin (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 239.

$C_{17}H_{17}O_3N$ p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Piperid (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 251.

Eugenolphenylurethan (W. Treff u. H. Wittrisch) **122**, 335.

— 17 IV —

$C_{17}H_{14}O_2N_3Cl$ p-Aminobenzoyl-o'-chloranilid, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) **121**, 201.

$C_{17}H_{17}O_3N_3S$ p-Toluolsulfo-m'-phenylendiamin, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) **121**, 200.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{16}O_3$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. Oxyacetophenon (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 242.

$C_{18}H_{17}N$ 2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7) [-6]-methylchinolin (H. John) **121**, 182, 185.

$C_{18}H_{32}[O_4\rightarrow]O_5$ Oxydolinolsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 207.

$C_{18}H_{34}O_3$ Oxydoelaidinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 203.

$C_{18}H_{34}[O_4\rightarrow]O_5$ Oxydorizinolsäure, Oxydorizinelaidinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 205.

— 18 III —

$C_{18}H_{15}O_2N$ α-Cyanstilben-p-carbonsäureäthylester (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 92.

$C_{18}H_{17}ON$ 2-Phenyl-4-äthyl- (5 oder 7)-[6-]8-methoxy-chinolin (H. John) **121**, 181, 184, 188.

$C_{18}H_{17}O_2N$ p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Anilid (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 251.

$C_{18}H_{18}O_3N_2$ Monoamid der p'-Dimethylaminostilben-μ, p-dicarbonsäure (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 93.

$C_{18}H_{19}O_2N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Phenetidin (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 240.

— 18 IV —

$C_{18}H_{19}O_3N_3S$ o-Amino-p-toluolsulfo-o′-(p′)-toluid, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) **121**, 199, 200.

$C_{18}H_{19}O_4N_3S$ o-Amino-p-toluol-sulfo-o′-anisidid (K. Heller) **121**, 200.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{19}N$ 2-Phenyl-4-äthyl-6, 8-dimethyl-chinolin (J. John) **121**, 181.

— 19 III —

$C_{19}H_{19}ON$ 2-Phenyl-äthyl-5- (oder 7)-[6]-äthoxy-chinolin (H. John) **121**, 185, 189.

$C_{19}H_{19}O_2N$ p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1-p-Anisidin (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 244.

p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, p-Toluid (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 251.

$C_{19}H_{19}O_3N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Aminobenzoesäureäthylester (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 240.

p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, p-Anisidid (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 251.

$C_{19}H_{20}O_3N_2$ Monoamid d. p′-Dimethylaminostilben-μ, p-dicarbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 95.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{34}$ Terpen aus finnischem Fichtenharzbalsam (A. M. Nordström) **121**, 212.

$C_{20}H_{18}O_4$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Acetooxyacetophenon (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 242.

$C_{20}H_{20}O_4$ p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Ester d. Hydrochinonmonoäthyläthers (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 251.

$C_{20}H_{30}O_2$ Terpen aus finnischem Fichtenharzbalsam, oxydiert (A. M. Nordström) **121**, 213.

— 20 III —

$C_{20}H_{17}ON$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. β-Naphthylamin (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 240.

$C_{20}H_{19}ON$ 2-Phenyl-4-äthyl-6-allyloxy-chinolin (H. John) **121**, 191.

$C_{20}H_{21}O_2N$ p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1-p-Phenetidin (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 244.

$C_{20}H_{21}O_3N$ p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, p-Phenetidid (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 251.

$C_{20}H_{22}O_2N_4$ Verb. aus Bernsteinsäurediäthylester u. Magnesylpyrrol (T. N. Godnew u. N. A. Naryschkin) **121**, 372.

$C_{20}H_{22}O_3N_2$ Monoamid d. p′-Dimethylaminostilben-μ, p-Dicarbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) **121**, 96.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{16}ON_2$ 2,3-Aminonaphthoesäure-2'-naphthylamid (K. Heller) **121**, 198.

$C_{21}H_{17}O_4N_3$ 2,3-Aminonaphthoesäureanilid, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) **121**, 202.

2,3-Oxynaphthoesäure-p-(m)-Nitranilid, Methylpyrazolon daraus **121**, 203.

$C_{21}H_{21}O_3N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd und p-Aminozimtsäureester (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 240.

$C_{21}H_{23}ON$ 2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-butyl-oxy-chinolin (H. John) **121**, 190.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{42}O_3$ Oxydoerukasäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 204.

— 22 III —

$C_{22}H_{19}ON_3$ Verb. aus Methoxyzimtaldehyd und p-Aminoazobenzol (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 240.

$C_{22}H_{25}ON$ 2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-amyloxy-chinolin (H. John) **121**, 191.

$C_{22}H_{44}O_2N_2$ Reaktionsprodukt aus Oxydoerukasäure u. Hydrazinhydrat (K. H. Bauer u. O. Bähr) **122**, 205.

— 22 IV —

$C_{22}H_{19}O_3N_3S$ p-Toluolsulfo-m'-phenylendiamin, Phenylpyrazolon daraus (K. Heller) **121**, 200.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{15}O_2N$ α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure (J. Loevenich u. A. Loeser) **122**, 287.

$C_{23}H_{22}O_3Br_8$ p-Methoxycinnamylidenaceton, Octobromid (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 241.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{17}O_2N$ α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure, Methylester (J. Loevenich u. A. Loeser) **122**, 288.

$C_{24}H_{21}ON_3$ p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1-Aminoazobenzol (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 244.

— 24 IV —

$C_{24}H_{29}O_4N_3Se$ α-Selenpropionsäure, Chininsalz (A. Fredga) **121**, 60.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{24}O_3$ Bis-p-Methoxyzimtalverb. aus Cyclopentanon und Aldehyd (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 241.

— 25 III —

$C_{25}H_{19}O_2N$ α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure, Äthylester (J. Loevenich u. A. Loeser) **122**, 287.

$C_{25}H_{19}O_2N_3$ 2,3-Aminonaphthoesäure-2′-naphthylamid, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) **121**, 202.

$C_{25}H_{21}O_2N$ 2-Phenyl-4-äthyl-6-phenacyloxy-chinolin (H. John) **121**, 192.

$C_{25}H_{22}O_7N_4$ 2-Phenyl-4,6-diäthyl-chinolin-Pikrat (H. John) **121**, 186.

— 25 IV —

$C_{25}H_{27}O_4N_3Se$ α-Selenpropionsäure, Strychninsalz (A. Fredga) **121**, 60.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{18}$ Di-biphenylenäthan (A. Eckert) **121**, 279.

$C_{26}H_{22}$ Tetra-phenyl-äthan (J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 145.

$C_{26}H_{26}O_3$ Verb. aus Bis-p-Methoxyzimtalverb. und Cyclohexanon (D. Vorländer u. K. Gieseler) **121**, 242.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{20}O$ Lepiden (Tetraphenylfuran) (J. Postowsky u. B. Lugowkin) **122**, 146.